

Reaktionsverhalten von Chalkogenidometallaten in Ionischen Flüssigkeiten

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Silke Santner, M. Sc.

aus Offenbach/Main

Erstgutachterin: Prof. Dr. Stefanie Dehnen

Zweitgutachter: Prof. Dr. Carsten von Hänisch

Einreichungstermin: 13. April 2017

Prüfungstermin: 04. Mai 2017

Marburg/Lahn 2017

Hochschulkennziffer 1180

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 2013 bis April 2017 unter der Leitung von Frau Prof. Dr. Stefanie Dehnen am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg angefertigt.

Datum der Abgabe: 13. April 2017

Datum der mündlichen Prüfung: 04. Mai 2017

Erstgutachter: Prof. Dr. Stefanie Dehnen

Zweitgutachter: Prof. Dr. Carsten von Hänisch

Success consists of going from failure to
failure without loss of enthusiasm.

WINSTON CHURCHILL

Inhalt

Inhalt	I
Abbildungsverzeichnis	VI
Verzeichnis der Schemata	X
Tabellenverzeichnis	XI
Danksagung.....	XIII
1. Einleitung	1
1.1 Struktur und Eigenschaften von Chalkogenidometallaten	1
1.2 Bausteine von Chalkogenidometallaten.....	2
1.3 Traditionelle Synthesemethoden	5
1.4 Ionothermalsynthese kristalliner Chalkogenidometallate	8
1.4.1 Molekülstruktur des Zeoball-Clusteranions	10
1.4.2 Bottom-up- und Top-down-Ansatz	11
1.5 Der Einfluss der Reinheit der IL	15
2. Aufgabenstellung und Motivation	16
3. Ergebnisse und Diskussion	18
3.1 Ionothermalreaktionen von binären Präkursorverbindungen	19
3.1.1 Umsetzungen ausgehend von Verbindungen mit $[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]^{4-}$ -Anionen	20
3.1.2 Umsetzungen ausgehend von Verbindungen mit $[\text{SnSe}_4]^{4-}$ -Anionen.. ..	25
3.1.3 Übertragung auf andere Metallate.....	31
3.2 Untersuchungen zur Bildung des Zeoball-Clusteranions	36
3.2.1 Der Einfluss der Reinheit der IL auf die Produktbildung	40
3.2.2 Der Einfluss anderer oder zusätzliche Additive	55
3.2.3 Vergleichende Betrachtung der Zeoball-Salze 7–16 und 18–20	68
3.2.4 Zeoball-Salze als Edukte in ionothermalen Umsetzungen	76
3.3 Untersuchung des Reaktionsraums Ge/Sn/Se und Erweiterung auf Schwefel	81

3.3.1	Ergebnisse der Umsetzungen nach Weg 1	83
3.3.2	Ergebnisse der Umsetzungen nach Weg 2	89
3.3.3	Ergebnisse der Umsetzungen nach Weg 3	93
3.4	Ionothermalreaktionen von ternären Präkursor-verbindungen	96
3.4.1	Umsetzungen von hydratisierten Salzen mit P1-Clusteranionen [A ₁₀ (H ₂ O) _x][M ₄ Sn ₄ Se ₁₇] (A = K, Cs, M = Mn, Zn, Cd)	96
3.4.2	Umsetzungen ausgehend vom P1-Clusteranion in der Festphase K ₁₀ [Zn ₄ Sn ₄ S ₁₇] (R)	99
3.5	Ionothermal Abbau ausgedehnter anionischer Netzwerke	101
3.6	Die Verwendung neuer ILs	108
3.7	Untersuchung ausgewählter Verbindungen mittels UV-Vis-Spektroskopie	116
4.	Zusammenfassung und Ausblick	119
5.	Summary and Outlook	123
6.	Experimenteller Teil	127
6.1	Methoden	127
6.1.1	Arbeitstechnik	127
6.1.2	Charakterisierung	127
6.2	Darstellung der Ausgangsverbindungen	129
6.2.1	Darstellung von [K ₄ (H ₂ O) ₃][Ge ₄ Se ₁₀] (I)	130
6.2.2	Darstellung von [K ₄ (H ₂ O) _x][Sn ₄ Se ₁₀] (IV)	130
6.2.3	Darstellung von [Cs ₄ (H ₂ O) ₃][SnSe ₄] (VI)	131
6.2.4	Darstellung von [A ₁₀ (H ₂ O) _x][M ₄ Sn ₄ Se ₁₇] (A = K, Cs, M = Mn (IX), Zn (X), Cd (XI))	132
6.2.5	Darstellung von K ₂ [Sn ₂ E ¹⁶ ₅] (E ¹⁶ = S (XIII), Se (XII), Te(XIV))	132
6.2.6	Darstellung von [Na ₄ (H ₂ O) ₁₄][SnS ₄] (XV)	134
6.2.7	Darstellung von K ₁₀ [Zn ₄ Sn ₄ S ₁₇] (XVII)	134
6.2.8	Darstellung von K ₂ [SnCl ₆] (XVIII) ^[157]	135

6.2.9	Darstellung von $K_3[BiSe_3]$ (XIX)	135
6.3	Ionothermalreaktionen – Allgemeine Vorgehensweise	136
6.4	Darstellung der Verbindungen	137
6.4.1	Darstellung von $(enH_2)(enH)_2[Ge_4Se_{10}]$ (1)	137
6.4.2	Darstellung von $[Mn(en)_3]_2[Ge_4Se_{10}]$ (2)	137
6.4.3	Darstellung von $[Mn(en)_3](C_4C_1Im)_2[Ge_4Se_{10}] \cdot 0,33(enH)Cl$ (3) ..	137
6.4.4	Darstellung von $(C_4C_1Im)_y(dabcoH_{2-x})_{2-y}[Sn_3Se_7]$ (4)	138
6.4.5	Darstellung von $(H_2N(CH_2)_6NH_3)_{2-2x}(H_3N(CH_2)_6NH_3)_x[Sn_3Se_7]$ (5)	138
6.4.6	Darstellung von $(enH_2)(enH)_2[Sn_2Se_6] \cdot 0,67en$ (6)	138
6.4.7	Darstellung von $(C_4C_1Im)_{24}[Ge_{24}Sn_{36}Se_{132}]$ (7) , $(C_4C_1Im)_{24}-$ $[Ge_{24}Sn_{36}Se_{132}]$ (8) und $(C_4C_1Im)_{36}[Ge_{24}Sn_{36}Se_{132}]Cl_{12}$ (9)	139
6.4.8	Darstellung von $(C_4C_1Im)_{24}[Ge_{24}Sn_{36}Se_{132}]$ (10)	140
6.4.9	Darstellung von $(C_6C_1Im)_{24}[Ge_{24}Sn_{36}Se_{132}]$ (11) und $(C_6C_1Im)_{24}[Ge_{24}Sn_{36}Se_{132}]$ (12)	140
6.4.10	Darstellung von $(C_8C_1Im)_{24}[Ge_{24}Sn_{36}Se_{132}]$ (13)	141
6.4.11	Darstellung von $(C_2C_1C_1Im)_{24-x}(C_2C_1Im)_x[Ge_{24}Sn_{36}Se_{132}]$ (14) ..	141
6.4.12	Darstellung von $(C_{10}C_1Im)_{24}[Ge_{24}Sn_{36}Se_{132}]$ (15) und $(C_{10}C_1Im)_{24}[Ge_{24}Sn_{36}Se_{132}]$ (16)	141
6.4.13	Darstellung von $(C_4C_1C_1Im)_2[Sn_3Se_7]$ (17)	142
6.4.14	Darstellung von $(C_4C_1C_1Im)_{24-x}[NMe_4]_x[Ge_{24}Sn_{36}Se_{132}]$ (18) und $(C_4C_1C_1Im)_{24}[Ge_{24}Sn_{36}Se_{132}]$ (20)	142
6.4.15	Darstellung von $(C_4C_1C_1Im)_{24}[Ge_{24}Sn_{36}Se_{132}]$ (19)	143
6.4.16	Darstellung von $(C_4C_1C_1Im)_7[Cs@Sn_4@(Ge_4Se_{10})_4]$ (21)	143
6.4.17	Darstellung von $(C_4C_1C_1Im)_5[Sn_9Se_{20}][BF_4]$ (22)	144
6.4.18	Darstellung von $(C_4C_1C_1Im)_{16}[Ge_{5,5}Sn_{28,5}Se_{76}]$ (23)	144
6.4.19	Darstellung von $(AyC_1Im)_2[Sn_3Se_7]$ (24)	145
6.4.20	Darstellung von $(dmmpH)_6[Mn_4Sn_4Se_{13}(Se-Me)_4]$ (25)	145
6.4.21	Darstellung von $(C_4C_1Im)_5[Sn_3Se_7]_2Cl$ (26)	145

6.4.22	Darstellung von $K_2[Sn_3Se_7]$ (27)	145
6.4.23	Darstellung von $(dmmpH)_4[Sn_2Se_6]$ (28) und $(C_2C_1Im)_2(dmmpH)_2[Sn_6Se_{14}]$ (29)	146
6.4.24	Darstellung von $(C_2C_1Im)_4[Ge_4Se_{10}]$ (30)	146
6.4.25	Darstellung von $[Co(en)_3]_2[Co(en)_2(SCN)_2]_3[Co(en)(SCN)_4](SCN)_2$ (31)	147
6.4.26	Darstellung von $(C_4C_1Pyrr)_2[Sn_3Se_7]$ (32)	147
7.	Kristallografische Daten	148
7.1	Datenerfassung und Kristallstrukturanalyse	148
7.2	Kristallografische Daten	151
7.2.1	$(enH_2)(enH)_2[Ge_4Se_{10}]$ (1)	151
7.2.2	$[Mn(en)_3]_2[Ge_4Se_{10}]$ (2)	152
7.2.3	$[Mn(en)_3](C_4C_1C_1Im)_2[Ge_4Se_{10}] \cdot 0,33(enH)Cl$ (3)	153
7.2.4	$(H_2N(CH_2)_6NH_3)_{2-2x}(H_3N(CH_2)_6NH_3)_x[Sn_3Se_7]$ (5, $x \leq 1$)	154
7.2.5	$(enH_2)(enH)_2[Sn_2Se_6] \cdot 0,67en$ (6)	155
7.2.6	$(C_4C_1C_1Im)_{24}[Ge_{24}Sn_{36}Se_{132}]$ (7)	156
7.2.7	$(C_4C_1Im)_{24}[Ge_{24}Sn_{36}Se_{132}]$ (8)	157
7.2.8	$(C_4C_1Im)_{36}[Ge_{24}Sn_{36}Se_{132}]Cl_{12}$ (9)	158
7.2.9	$(C_4C_1C_1Im)_{24}[Ge_{24}Sn_{36}Se_{132}]$ (10)	159
7.2.10	$(C_6C_1Im)_{24}[Ge_{24}Sn_{36}Se_{132}]$ (11)	160
7.2.11	$(C_6C_1Im)_{24}[Ge_{24}Sn_{36}Se_{132}]$ (12)	161
7.2.12	$(C_8C_1Im)_{24}[Ge_{24}Sn_{36}Se_{132}]$ (13)	162
7.2.13	$(C_2C_1C_1)_{24-x}(C_2C_1Im)_x[Ge_{24}Sn_{36}Se_{132}]$ (14)	163
7.2.14	$(C_{10}C_1Im)_{24}[Ge_{24}Sn_{36}Se_{132}]$ (15)	164
7.2.15	$(C_{10}C_1Im)_{24}[Ge_{24}Sn_{36}Se_{132}]$ (16)	165
7.2.16	$(C_4C_1C_1Im)_2[Sn_3Se_7]$ (17)	166
7.2.17	$(C_4C_1C_1Im)_{24}[Ge_{24}Sn_{36}Se_{132}]$ (18)	167
7.2.18	$(C_4C_1C_1Im)_{24}[Ge_{24}Sn_{36}Se_{132}]$ (20)	168

7.2.19	$(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_7[\text{Cs}@\text{Sn}_4@(\text{Ge}_4\text{Se}_{10})_4]$ (21)	169
7.2.20	$(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_5[\text{Sn}_9\text{Se}_{20}][\text{BF}_4]$ (22)	170
7.2.21	$(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_{16}[\text{Ge}_{5,5}\text{Sn}_{28,5}\text{Se}_{76}]$ (23)	171
7.2.22	$(\text{AyC}_1\text{Im})_2[\text{Sn}_3\text{Se}_7]$ (24)	172
7.2.23	$(\text{dmmpH})_6[\text{Mn}_4\text{Sn}_4\text{Se}_{13}(\text{Se-Me})_4]$ (25)	173
7.2.24	$(\text{C}_4\text{C}_1\text{Im})_5[\text{Sn}_3\text{Se}_7]_2\text{Cl}$ (26)	174
7.2.25	$\text{K}_2[\text{Sn}_3\text{Se}_7]$ (27)	175
7.2.26	$(\text{dmmpH})_4[\text{Sn}_2\text{Se}_6]$ (28)	176
7.2.27	$(\text{C}_2\text{C}_1\text{Im})_2(\text{dmmpH})_2[\text{Sn}_6\text{Se}_{14}]$ (29)	177
7.2.28	$(\text{C}_2\text{C}_1\text{Im})_4[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]$ (30)	178
7.2.29	$[\text{Co}(\text{en})_3]_2[\text{Co}(\text{en})_2(\text{SCN})_2]_3[\text{Co}(\text{en})(\text{SCN})_4](\text{SCN})_2$ (31)	179
8.	Anhang	180
8.1	Abkürzungsverzeichnis	180
8.2	Verbindungsverzeichnis	182
8.2.1	Übersicht der in dieser Arbeit neu dargestellten Verbindungen	182
8.2.2	Übersicht der literaturbekannten Verbindungen	183
8.3	Ampullenfotos und Röntgenpulverdiffraktogramme zu Kapitel 3.3	184
8.4	Tabellen	192
8.5	Lebenslauf	196
8.6	Liste der Publikationen	197
8.7	Liste der Präsentationen	197
9.	Literaturverzeichnis	199
10.	Eidesstattliche Versicherung	207

Abbildungsverzeichnis

1	Beispiele für Tn -Cluster mit den zugehörigen allgemeinen Zusammensetzungen.	3
2	Sekundäre Bausteine (SBUs) von Chalkogenidometallatstrukturen, können zu tertiären Bausteinen (TBUs) mit lamellaren Strukturen weiter aggregieren und Schichtstrukturen ausbilden.	4
3	Traditionelle Synthesemethoden zur Darstellung von Chalkogenidometallaten (Abbildung abgeändert nach [48]).	5
4	Übersicht über die Parameter, die bei der Ionothermalsynthese kristalliner Chalkogenide variiert werden können. ^[47]	9
5	a) Molekülstruktur des Zeoball-Clusteranions mit Repräsentation des Hohlraums innerhalb des Anions als gelber Ball. b) Vereinfachte Molekülstruktur, die weiter zur Struktur des C_{20} -Fullerens vereinfacht werden kann (c). d) Struktur des Anions zusammen mit 12 $(C_4C_1C_{1lm})^+$ -Kationen, die in die Struktur hineinragen. ^[97]	10
6	Übersicht über die zwei Synthesestrategien bei der ionothermalen Darstellung von Chalkogenidometallaten, den „Bottom-up“- (a, b) und „Top-down“-Ansatz (c) zusammen mit einigen Beispielen.	13
7	a) Darstellung des Anions in $[Cs_{10}(H_2O)_{15,5}][Mn_4Sn_4Se_{17}]$. b) Ausschnitt aus der (d-HC) _{2D-def} -Schichtstruktur in $[Mn(en)_{2,5}(en-Me)_{0,5}][Sn_3Se_7]$ zusammen mit den Kationenkomplexen.	14
8	Vorgehensweise und zu untersuchende Parameter bei der ionothermalen Darstellung von Chalkogenidometallaten.	17
9	Bei ionothermalen Umsetzungen ausgehend von Verbindungen mit $[SnSe_4]^{4-}$ - und $[Ge_4Se_{10}]^{4-}$ -Anionen variierte Reaktionsparameter.	20
10	Synthesebedingungen und Ausschnitte aus den Kristallstrukturen der $[Ge_4Se_{10}]^{4-}$ -Salze 1–3 .	23
11	(d-HC) _{2D-reg} -Schichtstruktur in 5 in a) einer Projektion auf die Schichten und b) Verdeutlichung des kürzesten Schichtabstandes.	27
12	a) Darstellung der die Schichten durchdringenden Kanäle in C entlang (111). b) Projektion parallel zu den Schichten entlang <i>b</i> .	31

13	Elementarzelle von 6 in einer Projektion entlang <i>b</i> mit Se···H- und N···H-Wasserstoffbrückenbindungen.	35
14	Variation des [BF ₄] ⁻ :Cl ⁻ -Verhältnisses bei der Synthese von (C ₄ C ₁ Im) ₂₄ [Ge ₂₄ Sn ₃₆ Se ₁₃₂] oder (C ₄ C ₁ C ₁ Im) ₂₄ [Ge ₂₄ Sn ₃₆ Se ₁₃₂].	41
15	a–e) Fotos der aus der ionothermalen Umsetzung erhaltenen Produkte in der IL-Mischung. f) Rote oktaedrische Kristalle von 7 . g) Rote hexagonale kristalline Prismen von 8 .	43
16	¹¹⁹ Sn- und ¹⁹ F-NMR-Untersuchungen zeigen das Vorhandensein unterschiedlicher Sn ^{IV} -Spezies in Lösung.	45
17	¹⁹ F{ }-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung 1:1-IL-Mischung.	47
18	a) ¹¹⁹ Sn{ }-NMR-Spektrum und b) ¹¹⁹ Sn{ ¹⁹ F}-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung in einer 1:1-IL-Mischung.	48
19	Illustration der Fehlordnung des Clusteranions in 7 .	51
20	Anordnung der Zeoball-Clusteranionen in a) 7 b) 9 , c) 8 , d) 10 , e) 11 , f) 12 , g) 13 , h) 14 , i) 16 und j) 15 .	52
21	Darstellung der Molekülstruktur der Zeoball-Anionen als vereinfachte Pentagondodekaeder zusammen mit den Kationen. a) 9 , b) 8 , c) 16 , d) 12 und e) 10 .	54
22	Übersicht über die in Testreihen zum strukturdirektierenden Effekt verwendeten Amine.	55
23	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von 17 .	57
24	Übersicht über die der Reaktionsmischung von 7 zugesetzten Ammoniumsalze, Komplexbildungsreagenzien und Porphyrinderivate.	59
25	Anordnung der Zeoball-Clusteranionen in der Elementarzelle von a) 18 , b) 19 und c) 20 .	61
26	Vergleichende Betrachtung der Anordnung der Clusteranionen in der Elementarzelle von 18 (a–c) und der Superzelle von 7 (d–f).	62
27	Strukturformeln der verwendeten Imidazoliumsalze und Illustration des Konzeptes der Vernetzung der Zeoball-Anionen über die Bikationen.	64
28	Ausschnitte aus der Kristallstruktur von 21 .	66

29	Packung der Clusteranionen im Kristall. a) 8 , b) 9 , c) 10 , d) 11 , e) 13 , f) 12 , g) 15 , h) 14 , i) 7/18 , j) 16 , k) 19 , l) 20 .	70
30	In Schwarz: Auftragung des mittleren Abstandes der Clusterschwerpunkte sortiert nach IL-Kationen. In Blau: Auftragung des Volumens, das ein Kation in der jeweiligen Verbindung einnehmen kann.	71
31	Auftragung der kürzesten Abstände zwischen zwei Clusteranionen $d_{\text{Se-Se}}$ für 7–16 , 18–20 , sowie D und E , sortiert nach IL-Kation.	72
32	a) Die Verbindungen 7 und 18 lassen sich durch Veränderung der Anionenorientierung ineinander überführen. b) Eine ähnliche Verdichtung der Struktur findet man auch in der Literatur bei Übergang vom ReO_3 -Strukturtyp über den RhF_3 -Strukturtyp hin zu Calcit (Bild entnommen aus [144]).	75
33	a) Darstellung des anionischen Teils der asymmetrischen Einheit mit Atombezeichnungen in 22 . b) Darstellung der d-HC -Einheiten, die auf drei verschiedene Arten verknüpft sind. c) Darstellung der Netzwerktopologie in 22 .	85
34	Netzwerktopologie in 22 entlang der kristallografischen a) <i>b</i> - und b) <i>a</i> -Achse.	86
35	Darstellung der Anionenschichten entlang <i>a</i> , in denen sich Kanäle ausbilden in a) 23 und b) O . c) Zusätzlich gibt es verschiedene die Schichten durchdringende Kanäle, hier exemplarisch entlang <i>b</i> in 23 dargestellt.	91
36	a) Darstellung des $[\text{Sn}_{10}\text{O}_4(\text{S-Me})_4\text{S}_{16}]^{8-}$ -Anions in P . b) Packung der Clusteranionen in der Elementarzelle mit Blick entlang (110).	94
37	Bei Umsetzungen der P1-Clusteranion-Hydrate in ILs variierte Parameter.	96
38	Kristalline Produkte nach Umsetzungen von Verbindungen mit P1-Clusteranionen.	98
39	Blick auf die deckungsgleichen 2D- $[\text{Sn}_3\text{Se}_7]^{2-}$ -Schichten in 24 .	103
40	Vergleich der Molekülstrukturen der Clusteranionen in a) Q und b) 25 . c) Darstellung der Wasserstoffbrückenbindungen (rot) zwischen den Protonen der $(\text{dmmpH})^+$ -Kationen und dem Clusteranion in 25 .	105

41	Anordnung der Clusteranionen in der Elementarzelle in 25 entlang der kristallografischen a) <i>a</i> - und b) <i>c</i> -Achse.	106
42	Blick auf die in 26 vorliegenden $[\text{Sn}_3\text{Se}_7]^{2-}$ -Schichten mitsamt Cl^- -Anionen in einer Projektion entlang a) <i>c</i> und b) <i>b</i> .	107
43	a) Blick auf die $[\text{Sn}_3\text{Se}_7]^{2-}$ -Schichten in 27 in einer Projektion entlang <i>c</i> und b) parallel zu den Schichten. c) Das einzige nicht fehlgeordnete K^+ -Kation in der Struktur verbrückt zwei d-HC -Einheiten benachbarter Schichten.	110
44	Elementarzelle von 28 mit $\text{N-H}\cdots\text{Se}$ -Brücken in rot dargestellt.	111
45	a) Blick parallel zu den Schichten in 29 in einer Projektion entlang <i>b</i> . b) Blick auf eine Schicht mit Gegenionen. c) Blick auf die in der $\{\bar{4}04\}$ -Ebeneschar liegenden Schichten in Polyederdarstellung.	112
46	Molekülstruktur von 30 .	114
47	UV-Vis-Spektren der Verbindungen 4 , 5 , 27 und 32 .	116
48	Vergleich der UV-Vis-Spektren von 25 und Q .	117
49	Überblick über die in dieser Arbeit ionothermal dargestellten Verbindungen.	119
50	Overview of the ionothermally synthesized compounds within this work.	123
51	Röntgenpulverdiffraktogramme von XIII .	133
52	Röntgenpulverdiffraktogramm von XVII .	135
A1	Röntgenpulverdiffraktogramm einer ionothermal dargestellten Probe aufgenommen mit dem X'Pert-Pulverdiffraktometer.	184
A2	Fotos der Ampullen nach der Ionothermalreaktion der Umsetzung von $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]$ mit $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_4][\text{SnSe}_4]$ und Röntgenpulverdiffraktogramme der Proben bei 150 °C.	186
A3	Fotos der Ampullen nach der Ionothermalreaktion der Umsetzung von $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]$ mit $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_x][\text{Sn}_4\text{Se}_{10}]$ und Röntgenpulverdiffraktogramme der Proben bei 150 °C.	186
A4	Fotos der Ampullen nach der Ionothermalreaktion der Umsetzung von $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]$ mit $\text{K}_2[\text{SnCl}_6]$ und Röntgenpulverdiffraktogramme der Proben bei 120 °C und 150 °C.	187

A5	Fotos der Ampullen nach der Ionothermalreaktion der Umsetzung von $[K_4(H_2O)_4][SnSe_4]$ mit $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ und Röntgenpulverdiffraktogramme der Proben bei 120 °C und 150 °C.	188
A6	Fotos der Ampullen nach der Ionothermalreaktion der Umsetzung von $[K_4(H_2O)_4][SnSe_4]$ mit $GeCl_4$ und Röntgenpulverdiffraktogramme der Proben bei 150 °C.	189
A7	Fotos der Ampullen nach der Ionothermalreaktion der Umsetzung von $[K_4(H_2O)_4][SnSe_4]$ mit $GeSe_2$ und Röntgenpulverdiffraktogramme der Proben bei 150 °C.	189
A8	Fotos der Ampullen nach der Ionothermalreaktion der Umsetzung von $[K_4(H_2O)_4][SnSe_4]$ mit $GeSe$ und Röntgenpulverdiffraktogramme der Proben bei 150 °C.	190
A9	Röntgenpulverdiffraktogramm des bei der Synthese von 7 entstehenden schwarzen Nebenproduktes.	190
A10	Aussehen der Ampullen nach der Ionothermalreaktion.	191

Verzeichnis der Schemata

1	Synthese einer IL mit $(C_nC_{10}Im)^+$ -Kationen durch Quaternisierung und anschließende Metathese.	15
2	Untersuchung des Ge/Sn/Se-Reaktionsraums über drei verschiedene Reaktionspfade.	82

Tabellenverzeichnis

1	Reaktionen ausgehend von $[K_4(H_2O)_3][Ge_4Se_{10}]$ alleine oder mit anderen Metallverbindungen.	21
2	Kristallografische Daten, Bindungslängen und -winkel in 1–3 .	24
3	Reaktionen ausgehend von $[K_4(H_2O)_4][SnSe_4]$ alleine oder mit anderen Metallverbindungen.	25
4	Kristallografische Daten von 4 und 5 .	26
5	Vergleich von Verbindungen mit (d-HC)_{2D-reg} -Strukturen.	28
6	Reaktionen ausgehend von $[Na_4(H_2O)_x][SnS_4]$ ($x = 1,5; 14$) mit anderen Metallverbindungen.	32
7	Reaktionen ausgehend von Telluridometallaten mit anderen Metallverbindungen.	33
8	Kristallografische Daten von 6 .	34
9	Übersicht der in Kapitel 3.2 durchgeführten Reaktionen mit Zielverbindungen und Reaktionsbedingungen. Alle Reaktionen wurden ausgehend von $[K_4(H_2O)_3][Ge_4Se_{10}]$ durchgeführt, welches mit der in Spalte 5 genannten Sn-Verbindung umgesetzt wurde.	37
10	Übersicht der erhaltenen kristallinen Verbindungen aus Umsetzungen ausgehend von $K_2[Sn_2Se_5]$ und $[K_4(H_2O)_3][Ge_4Se_{10}]$.	49
11	Verwendete ILs zur Untersuchung des Einflusses des Restes am Imidazoliumkation auf das Produktspektrum.	50
12	Kristallografische Daten von 17 .	56
13	Vergleich der Sn–Se-Bindungslängen und -winkel in 17 , G und H .	57
14	Liste der Auxiliare, die der Reaktionsmischung zur Synthese von 7 in Gegenwart von dmmp bei 120 °C und 150 °C zugesetzt wurden und kristalline Reaktionsprodukte.	59
15	Kristallografische Daten von 21 .	65
16	Vergleich der Bindungslängen und -winkel in 21 mit denen in den literaturbekannten Verbindungen I–K .	67
17	Übersicht über die Reaktionen im Reaktionsraum Ge/Sn/Se.	82
18	Kristallografische Daten von 22 .	84

19	Bindungslängen in 22 und literaturbekannten 3D-[Sn ₉ Se ₂₀] ⁴⁻ -Anionennetzwerken. ^[98–100]	87
20	Kristallografische Daten von 23 .	90
21	Vergleich der Bindungslängen in 23 und O .	92
22	Übersicht über die Reaktionen ausgehend von [Na ₄ (H ₂ O) _x][Ge ₄ Se ₁₀] (x ≈ 10) und [Na ₄ (H ₂ O) ₁₄][SnS ₄].	93
23	Ionothermalreaktionen ausgehend von K ₂ [Sn ₂ E ¹⁶ ₅] mit Angabe der variierten Parameter und des Reaktionsproduktes.	101
24	Kristallografische Daten von 24 .	103
25	Kristallografische Kenndaten von 25 .	104
26	Tabelle 26. Kristallografische Kenndaten von 26 .	
27	Kristallografische Kenndaten von 27 .	109
28	Kristallografische Kenndaten von 28 und 29 .	110
29	Kristallografische Daten von 30 .	114
30	Mittels UV-Vis-Spektroskopie bestimmte optische Anregungsenergien der Verbindungen 4 , 5 , 27 und 32 in Korrelation mit dem Abstand der (d-HC) _{2D-reg} -Schichten.	117
31	Mittels UV-Vis-Spektroskopie bestimmte optische Anregungsenergien der Verbindungen 25 und Q .	118
32	Ermittelte Zusammensetzung mittels μ-RFA für 21 . Angaben in %.	143
33	Ermittelte Zusammensetzung mittels μ-RFA für 23 . Angaben in %.	144
34	Ermittelte Zusammensetzung mittels μ-RFA für 27 . Angaben in %.	146
A1	Bindungslängen (in Å) und –winkel (in °) innerhalb des Anionengerüsts in den Zeoball-Salzen 7-16 , 18 , 20 , D und E .	192
A2	Mittels SQUEEZE ermittelte Hohlräume in den Verbindungen 7-16 , 18 , 20 , sowie in den literaturbekannten Verbindungen D und E .	193
A3	Abstände der Schwerpunkte der Clusteranionen mit den sich ergebenden Polyedern der Anionpackung in 7-16 , 18 , 20 , D und E .	194
A4	Übersicht über die kürzesten Abstände zwischen zwei Clustern d _{Se–Se} der Verbindungen 7-16 , 18-20 , sowie der literaturbekannten Verbindungen D und E .	194
A5	Vergleich der Bindungslängen und -winkel in 25 und Q .	195

Danksagung

Das Erstellen dieser Arbeit und die Durchführung der zugrundeliegenden Experimente wären ohne die Unterstützung vieler Menschen nicht möglich gewesen:

Frau Prof. Dr. Stefanie Dehnen danke ich für die manchmal schwierige, aber dennoch interessante Themenstellung, wissenschaftliche Diskussionen und das mir entgegengebrachte Vertrauen, verbunden mit der Möglichkeit, diese Arbeit frei zu gestalten. Außerdem danke ich für die zahlreichen Dienstreisen, die neben dem Bereisen interessanter Orte die Möglichkeit mit sich brachten, auch andere Themen, die die Hauptgruppenchemie oder Ionische Flüssigkeiten betreffen, kennenzulernen.

Herrn Prof. Dr. Carsten von Hänisch danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Bei Frau Prof. Dr. Kerstin Volz und Herrn Prof. Dr. Andreas Seubert möchte ich mich für die Bereitschaft bedanken, in der Prüfungskommission mitzuwirken.

Allen meinen Kooperationspartnern danke ich für die Durchführung von Messungen oder das Bereitstellen von Proben: Benedikt Burgenmeister, Matthias Grasser, Prof. Dr. Maik Finze, Prof. Dr. Ingo Krossing, Prof. Dr. Michael Ruck, Dr. Jan Sprenger, Prof. Dr. Andreas Taubert, Prof. Dr. Jan Weigand, Alexander Wolff und Sivathmeehan Yogendra.

Ich danke allen Mitarbeitern der zentralen Service-Abteilungen des Fachbereichs. Dabei sollen besonders Dr. Klaus Harms, Michael Marsch und Radostan Riedel genannt werden, denen ich für das Bereitstellen der vielen Selbstmesser- und spontanen Servicemesszeit danken möchte und für die Bereitschaft, auch unangenehme Probenausdünstungen auszuhalten.

Meinen Forschungspraktikanten im Masterstudiengang Natalie Dehnhardt, Armin Eulenstein, Christina Grünberg, Katharina Hanau, Nina Kramer, Moritz Müller, Sandra Müller und Mona Wagner danke ich für ihre Unterstützung.

Allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeiter des Arbeitskreises möchte ich für die gute Arbeitsatmosphäre, anregende Diskussionen, spontane Hilfsbereitschaft und

spaßige Stunden danken: Dr. Rodica Ababei, Mario Argentari, Dr. Beatrix Barth, Hendrik Borkowski, Dr. Lies Broeckart, Dr. Philipp Bron, Nathalie Brüll, Dr. Sarah Dane, Natalie Dehnhardt, Carsten Donsbach, Eike Dornsiepen, Marc Duchardt, Armin Eulenstein, Dr. Jens Eußner, Felix Fischer, Kimon Flosdorf, Nicolas Frank, Eugenie Geringer, Alexander Gese, Stephanie Göbeler-Scheuer, Lukas Guggolz, Katharina Hanau, Dr. Samuel Heimann, Dr. Johanna Heine, Dr. habil. Małgorzata Hołyńska, Uwe Justus, Dr. Thomas Kaib, Dr. Sima Kaib-Haddadpour, Nis-Julian Kneusels, Nina Kramer, Annikka Kreher, Thomas Krüger, Dr. Istemi Kuzu, Dr. Robert Langer, Dr. Eliza Leusmann, Niels Lichtenberger, Dr. Yumei Lin, Leon Maser, Stefan Mitzinger, Simon Muche, Fabian Müller, Igor Müller, Marcus Müller, Jörn Münzer, Isabell Nußbruch, Bertram Peters, Stefan Plociennik, Dejan Premužić, Dr. Matthias Reinmuth, Niklas Rinn, Erika Samoľová, Fritjof Schmock, Felix Schneck, Ursula Siepe, Dr. Günther Thiele, Lisa Vondung, Bettina Wagner, Mona Wagner, Dr. Bastian Weinert, Dr. Gunnar Werncke, Dr. Robert Wilson, Dewang Xie, Dr. Zhiliang You, Dr. Wen Yu.

Dabei sollen einige Menschen besonders hervorgehoben werden: Carsten Donsbach, Isabell Nußbruch, Bettina Wagner und Bastian Weinert danke ich für das Korrekturlesen dieser Arbeit. Carsten Donsbach möchte ich außerdem für zahlreiche Stunden Hilfe bei praktischen oder theoretischen x-ray Problemen danken.

Mein besonderer Dank gilt meiner Familie und meinen Freunden, die durch ihre Unterstützung auf vielfältige Art zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen haben.

1. Einleitung

1.1 Struktur und Eigenschaften von Chalkogenidometallaten

Kristalline Chalkogenide gehören auf Grund ihrer Strukturvielfalt verbunden mit den physikalischen Eigenschaften der Chalkogenide zu einer der interessantesten Materialklassen. Neben den schon lange bekannten dicht gepackten Festkörperstrukturen sind sie in der Lage, Verbindungen mit hoch poröser Cluster- oder Netzwerkstruktur zu bilden. Natürlich vorkommende Verwandte dieser Verbindungsklasse sind die meist farblosen Zeolithe, von denen über 40 verschiedene Mineralien in der Natur bekannt sind. Zeolithe sind Alumosilikate, aufgebaut aus $[\text{AlO}_4]^{5-}$ - und $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraedern, die miteinander über Ecken zu Schichten, Ketten oder Polyedern verknüpft werden, die Bestandteil dreidimensionaler Netzwerke sind. Die dadurch entstehenden Raumnetzwerke besitzen zumeist große Poren und Kanäle, wie beispielsweise in den Mineralien *Faujasit* $\text{Na}_2\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ oder *Mordenit* $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. In diesen Hohlräumen sind Wassermoleküle und die zum Ladungsausgleich benötigten Kationen, vor allem (Erd-)Alkalimetall-Kationen eingelagert. Es können allerdings auch Anionen eingelagert werden. Ein Beispiel aus dieser Gruppe der Alumosilikate stellt der *Lapis lazuli*, $\text{Na}_4[\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}]\text{S}_n$ dar, dessen blaue Farbe durch S_3^{2-} -Ionen hervorgerufen wird.^[1] Alumosilikate folgen dabei immer streng der LÖWENSTEIN-Regel. Nach dieser muss das $\text{Al}^{3+}/\text{Si}^{4+}$ -Verhältnis immer kleiner als eins sein, wodurch die Verknüpfung von $[\text{AlO}_4]^{5-}$ -Tetraedern vermieden wird.^[2] Metallate der schwereren Chalkogene folgen nicht mehr streng der LÖWENSTEIN-Regel. Dies ermöglicht die Synthese molekularer Anionen oder anionischer Netzwerke mit höherer Ladung.^[3–5] Außerdem besitzen diese Verbindungen der Homologen des Sauerstoffs eine höhere Polarisierbarkeit. Beides führt im Vergleich zu den Silikaten zu einer erhöhten Kationenkonzentration und -mobilität. Dies zusammen mit den physikalischen Eigenschaften wie Halbleitereigenschaften, Photoleitfähigkeit, schneller Ionenleitfähigkeit, Photolumineszenz sowie der Möglichkeit, Moleküle einzufangen, erlauben den Einsatz zum Beispiel als Festkörperelektrolyte oder Elektroden in Batterien, Brennstoffzellen oder elektrochemischen Sensoren, als (Photo-)Katalysatoren oder Ionenaustauscher.^[6–19]

1.2 Bausteine von Chalkogenidometallaten

Der Begriff Cluster wurde in den 1960er-Jahren von COTTON für Moleküle geprägt, in denen drei oder mehr Metallatome direkt miteinander verknüpft sind. Sie können damit als Ausschnitt aus Metallpackungen betrachtet werden, wie dies zum Beispiel bei den Polykationen und -anionen der Hauptgruppen(halb)metalle oder in Übergangsmetallhalogeniden der Fall ist.^[20] Heute wird der Begriff auch allgemeiner für Moleküle verwendet, die eine bestimmte Größe annehmen oder polyatomare Ausschnitte aus Festkörperstrukturen darstellen. Im Falle der Chalkogenidometallate der 13. bis 15. Gruppe können diese Cluster als molekulare Anionen isoliert oder als ausgedehnte Anionenstrukturen vorliegen. Diese isolierten Cluster unterscheiden sich von organisch funktionalisierten/stabilisierten Clustern.^[21–24] Eine Vielzahl bekannter Chalkogenidometallatanionen gehört zur Gruppe der supertetraedrischen T_n -Cluster, die Fragmente des Zinkblende-Gitters bilden, wobei n für die Anzahl der Metallatomschichten steht. Der einfachste T_n -Cluster ist mit dem T_1 -Cluster das Tetraeder (im Folgenden **TD** genannt), das über Ecken zu den höheren T_n -Clustern verknüpft werden kann. Heute sind Cluster bis zu T_5 bekannt.^[25–27] Eine Übersicht über diese T_n -Cluster und deren allgemeine Zusammensetzung ist Abbildung 1 gezeigt. Generell gilt, dass die Verwendung niedrig geladener Kationen wie $\text{Cu}^{+/2+}$, Zn^{2+} oder Cd^{2+} die erzielbare Clustergröße erhöht, während höher geladene Kationen den Aufbau größerer Cluster unterdrücken. Die **TD**-Einheit kann aber auch noch zu anderen kleineren binären Präkursoren verknüpft werden, wie zum Beispiel über Kantenverknüpfung zum Anion $[\text{T}_2\text{E}_6]^{4-}$;^[28–31] die Verknüpfung zweier **TD**-Einheiten über eine Ecke führt zu $[\text{T}_2\text{E}_7]^{6-}$ ($\text{T} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{E} = \text{S}, \text{Se}$).^[32–34]

Neben diesen T_n -Clustern gibt es noch zwei weitere Serien tetraedrischer Cluster. Dies sind zum einen die sogenannten pentasupertetraedrischen Cluster P_n ($n \leq 2$), in denen vier T_n -Cluster auf den Flächen eines anti- T_n -Clusters angelagert werden, und zum anderen die 7^n -Cluster.^[5,35] Berücksichtigt man auch andere Koordinationsgeometrien am Tetrelatom, ergeben sich weitere mögliche sogenannte Sekundärbausteine (SBU, engl. *secondary building unit*), die im Folgenden genauer vorgestellt werden. Diese, wie auch die tetraedrischen Cluster, können sowohl Bestandteil isolierter Cluster, als auch ausgedehnter Netzwerke sein.

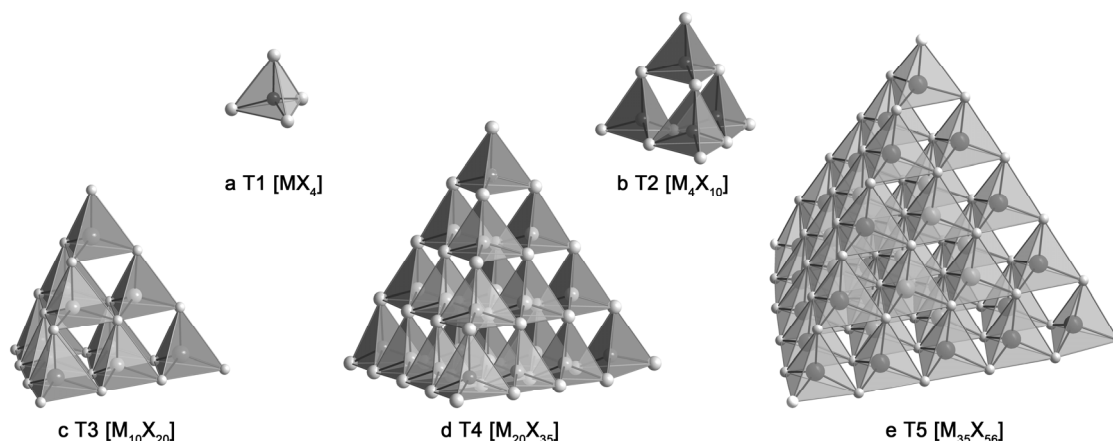


Abbildung 1. Beispiele für T_n -Cluster mit den zugehörigen allgemeinen Zusammensetzungen.

Neben der **TD**-Einheit dominieren vor allem zwei SBUs die Strukturen offener Chalkogenidometallate. Dies sind zum einen der [M_3E_9]-Defekt-Adamantankäfig (**d-AD**), der sich von einer [M_4E_{10}]-Adamantan-Einheit (**AD**) durch das Entfernen einer ME-Ecke ableiten lässt und zum anderen das [M_3E_7]-Defekt-Heterocuban (**d-HC**). Das Doppel-Defekt-Heterocuban [M_6E_{13}] (**dd-HC**) kann durch die Verknüpfung zweier **d-HC** Einheiten über zwei μ -E-Brücken erhalten werden (vergleiche Abbildung 2). Die SBUs unterscheiden sich in der Koordination der M-Atome, die in **TD**, **d-AD** und **AD** alle durch E^{2-} tetraedrisch und in (unverzerrten) **d-HC** und **dd-HC** alle trigonal bipyramidal umgeben sind.

Die **d-HC** und **dd-HC** SBUs können weiter zu $\{[M_3E_7]^{2-}\}_n$ -Einheiten aggregieren, von denen eine Vielzahl in der Literatur bekannt sind.^[3,36–45] In [46] wird dies für Sn-Se Verbindungen diskutiert. Wir haben die daraus resultierenden Substrukturen in [47] als tertiäre Bausteine (TBU, engl. *tertiary building unit*, vergleiche Abbildung 2) eingeführt. Eindimensionale Ketten (**(d-HC)_c**) können erhalten werden, wenn **d-HC** Einheiten über zwei der drei M-Atom-Ecken via μ -E-Brücken aggregieren. Zwei solcher Ketten können zu einem Doppelkettenmotiv (**(d-HC)_{dc}**) zusammengelegt werden, sodass 2/3 aller **d-HC**-Einheiten über alle drei Ecken weiter verknüpft sind. Abhängig vom Grad der Verzerrung der Kette werden regelmäßige, elliptische oder komprimierte Sechsringe innerhalb der Doppelketten erhalten. Diese können weiter zu Schichtstrukturen aggregieren, sodass eine Verknüpfung über alle M-Atome erfolgt: **(d-HC)_{2D-reg}** mit regulären Sechsringen und **(d-HC)_{2D-def}** mit deformierten Sechsringen. Es sind auch herzförmige Achtringe bekannt, die entstehen, wenn zwei **(d-HC)_c**-Ketten über 1/4

Äquivalente **d-HC** Einheiten verknüpft werden. Eine weitere Verknüpfung über 5/8 Äquivalente **d-HC** Einheiten liefert eine Schichtstruktur aus herzförmigen Ringen (**(d-HC)_{2D-Herz}**). Eine gemischte Struktur (**(d-HC)_{2D-mix}**) aus Ketten komprimierter Sechs- und herzförmiger Achtringe ist ebenfalls bekannt und lässt sich theoretisch durch Kombination der entsprechenden Ketten erhalten.

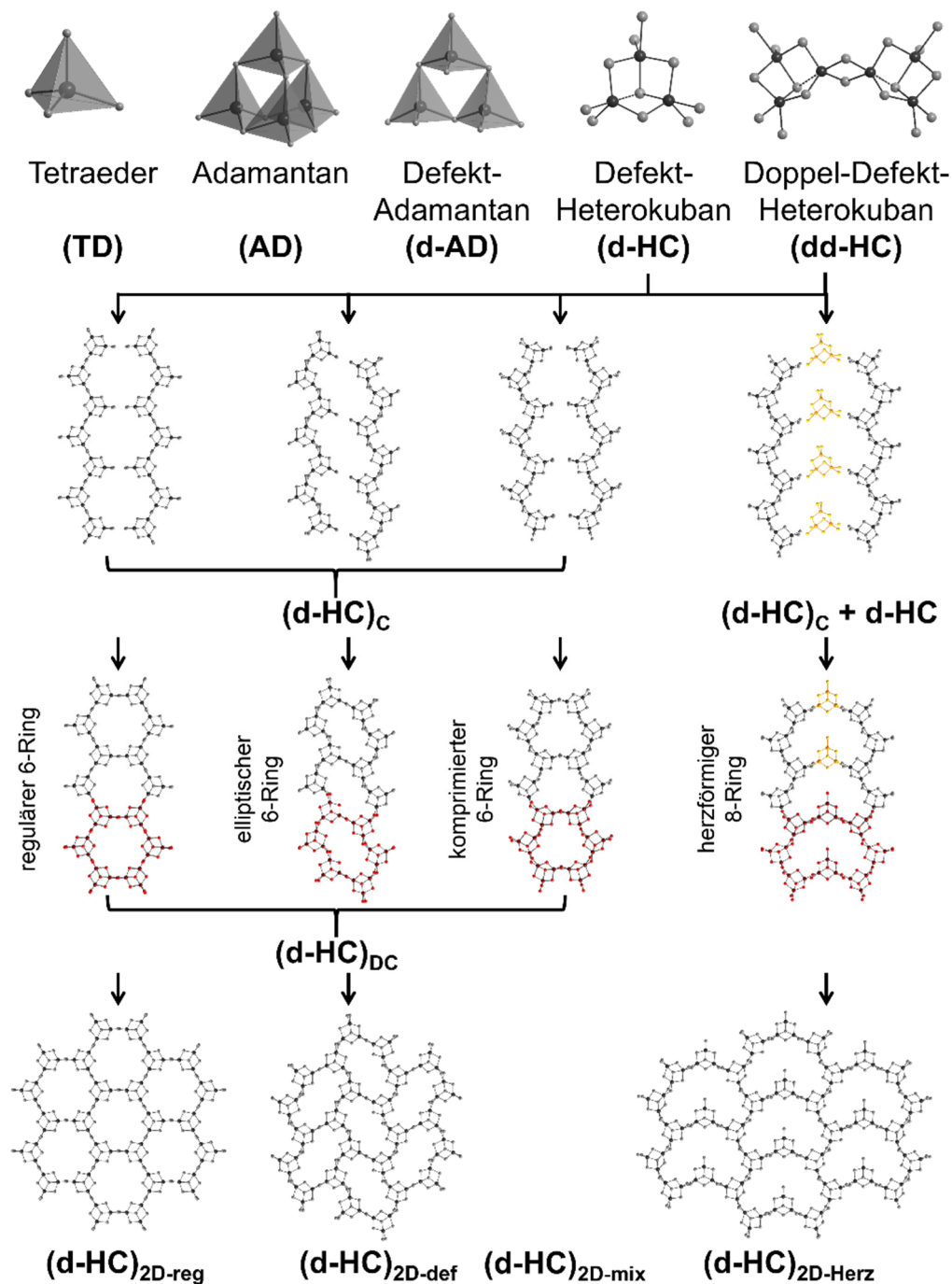


Abbildung 2. Sekundäre Bausteine (SBUs) von Chalkogenidometallatstrukturen (oberste Zeile), können zu tertiären Bausteinen (TBUs) mit lamellaren Strukturen (je zweite Zeile von oben und unten) weiter aggregieren und Schichtstrukturen (unten) ausbilden.

1.3 Traditionelle Synthesemethoden

Die verschiedenen traditionellen Synthesewege zu Chalkogenidometallaten und einige ausgewählte Strukturen sind in Abbildung 3 zu sehen.

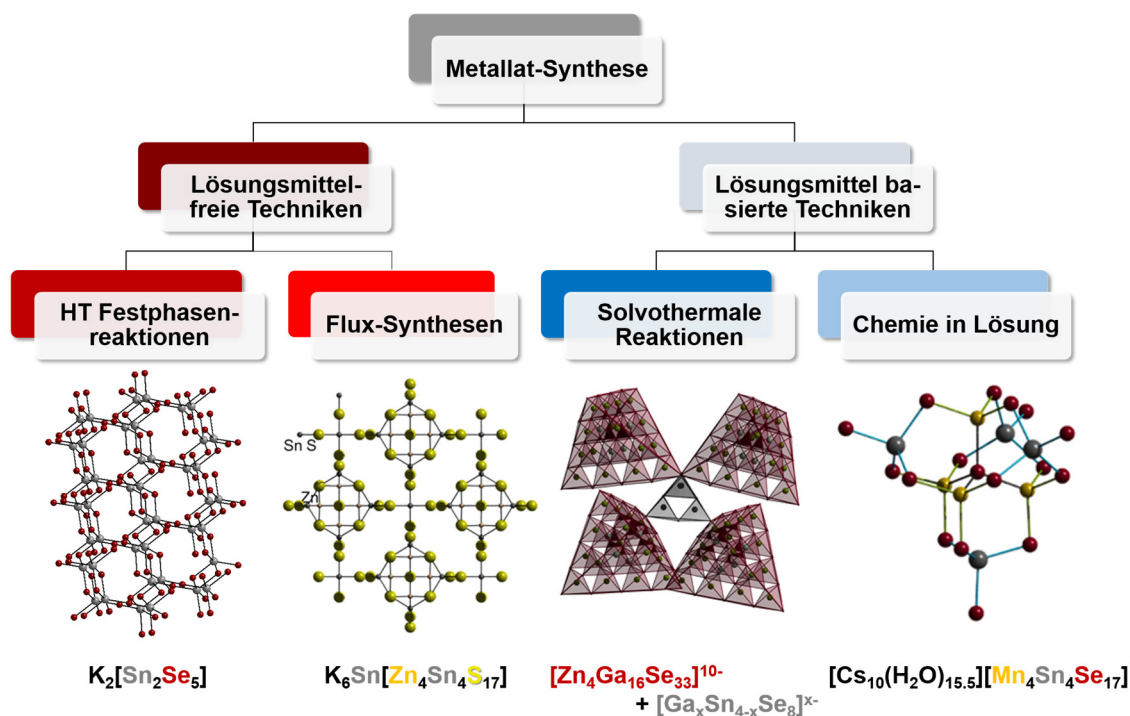


Abbildung 3. Traditionelle Synthesemethoden zur Darstellung von Chalkogenidometallaten (Abbildung abgeändert nach [48]).

Die Festphasensynthese bei hoher Temperatur führt zur Bildung dichter Festkörperstrukturen und wird beispielsweise bei der Synthese der binären Chalkogenide oder des 3D- $K_2[Sn_2Se_5]$ -Netzwerks verwendet.^[49] Um Zugang zu den in 1.2 beschriebenen offenen Netzwerken von Chalkogenidometallaten zu erhalten, müssen andere Syntheserouten gewählt werden. Eine weitere lösungsmittelfreie Methode ist die Flux-Synthese, die im Vergleich zu den Hochtemperatursynthesen bei milderen Temperaturen abläuft. Dabei wird ein Flussmittel als Lösungsmittel verwendet, bei Chalkogenidometallaten handelt es sich hierbei meist um einen Polychalkogenid-Flux. Durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen wie der Basizität des Fluxes oder der Reaktionstemperatur lässt sich so eine Vielzahl von Verbindungen darstellen.^[50] Zu den lösungsmittelbasierten Techniken gehören die solvothermalen Reaktionen und die traditionelle Chemie in Lösung. In Solvothermalreaktionen werden die Reaktanden in

Lösungsmitteln wie Wasser (hydrothermal), Methanol (methanolothermal) oder Aminen (aminothermal) in Autoklaven bei vergleichsweise milden Temperaturen unter 200 °C umgesetzt. Die durch gleichzeitige Druckerhöhung entstehenden überkritischen Bedingungen erhöhen die Löslichkeit der Reaktanden.^[3,51] Reaktionen in Lösung erlauben den Zugang zu Chalkogenidometallaten über Kristallisationstechniken wie Einengen der Lösung, Abkühlen oder Überschichten mit einem Lösungsmittel anderer Polarität und Dichte. Im Folgenden soll ein Überblick über einige Verbindungen gegeben werden, die unter Verwendung dieser klassischen Syntheserouten dargestellt wurden.

KANATZIDIS und Mitarbeiter prägten dabei besonders die Synthese aus einem Polychalkogenid-Flux, gegebenenfalls gefolgt von anschließender (solvothormaler) Extraktion, und konnten so eine Vielzahl ternärer und quaternärer Chalkogenidometallate erhalten.^[50,52] Exemplarisch genannt seien hier zum Beispiel die solvensfreie Stabilisierung des P1-Clusteranions $K_{10}[M_4T_4S_{17}]$ ($M = Mn, Fe, Co, Zn, T = Sn, Ge$) aus den Elementen und Kaliumsulfid bei Temperaturen zwischen 500 und 650 °C.^[53,54] Die Vernetzung solcher P1-Clusteranionen über Sn-Brücken gelang in $K_6Sn[Zn_4Sn_4S_{17}]$, $CsK_5Sn[Zn_4Sn_4S_{17}]$ und $RbK_5Sn[Zn_4Sn_4S_{17}]$.^[17] In einer Kombination aus Polychalkogenid-Flux-Synthese gefolgt von hydrothormaler Umsetzung des Zwischenprodukts konnte $K_6[Cd_4Sn_3Se_{13}]$ erhalten werden. Hierbei handelt es sich um ein Netzwerk aus Clustern, die aus P1-Clustern durch den Abbau einer Ecke erhalten und über Se-Brücken verknüpft werden.^[55] Auch die Synthese von Netzwerken nicht tetraedrischen Aufbaus, wie beispielsweise $Cs_4Pb_4Ge_5S_{16}$, $A_2Sn_4S_9$ oder $Tl_2Hg_3E_4$ ($E = S, Se, Te$) war auf diesem Weg möglich.^[56–58]

Auf solvothormalen Wege erfolgte beispielsweise die Synthese der Alkalimetallselenidogermanate und -stannate $Cs_4Ge_2Se_8$, $Cs_4Ge_4Se_{10} \cdot 2MeOH$ oder $K_4Sn_3Se_8$ durch SHELDRICK und Mitarbeiter bereits in den 80er und 90er Jahren.^[59,60] Jüngere Arbeiten stammen von FENG und Mitarbeitern, denen auf hydrothormalen Wege in Gegenwart von Aminen die Synthese einer Vielzahl von Chalkogenidogallaten und -indaten gelang, wie beispielsweise $[Ga_xSn_{4-x}Se_8]^{x-}$ (T2), $[In_{10}S_{20}]^{10-}$ (T3) oder $[Zn_4Ga_{16}Se_{33}]^{10-}$ (T4).^[61]

Die Synthese von Chalkogenidometallat-Solvaten gelang auch in Lösung. DEHNEN und Mitarbeiter wählten kleinere Präkursoren wie $[E^{13/14}E^{16}_4]^{n-}$, $[E^{13/14}_2E^{16}_6]^{n-}$ oder $[E^{13/14}_4E^{16}_{10}]^{n-}$ ($E^{13/14}$ = Triel/Tetrel, E = Chalkogen) und setzten diese in Gegenwart von Übergangsmetallen weiter um. So konnten beispielsweise die T3-Cluster $[Na_{10}(H_2O)_{32}][M_5Sn_5S_{20}]$ (M = Co, Zn) oder die P1-Cluster $[A_{10}(H_2O)_x(MeOH)_y][M_4Sn_4E^{16}_{17}]$ (A = Na, K, Rb; M = Mn, Zn, Cd, Hg; E^{16} = Se mit A/x/y = K/16/0,5 und Na/34/0 oder Te mit A/x/y = K/20/0) erhalten werden.^[62–68]

Damit seien nur exemplarisch einige Beispiele der Synthese von Chalkogenidometallaten genannt. In der Literatur sind darüber hinaus ligandengeschützte, binäre Übergangsmetallchalkogenidcluster bekannt, beispielsweise $[Cd_{17}S_4(SPh)_{28}]^{2-}$ oder $[Cd_{32}S_{14}(SPh)_{40}]^{4-}$.^[35,69,70]

1.4 Ionothermalsynthese kristalliner Chalkogenidometallate

Zu den neueren Wegen der Synthese gehören die tensidothermale („surfactant-thermal“) und die ionothermale Methode.^[71–74] Der Begriff der Ionothermalsynthese leitet sich ab von dem der Solvothermalsynthese, allerdings werden als Reaktionsmedium in diesem Fall ionische Flüssigkeiten (ILs) verwendet. Dabei handelt es sich um Salze, die unterhalb von 100 °C flüssig sind.^[75–77] Die erste in der Literatur in diesem Zusammenhang erwähnte Verbindung war $[\text{EtH}_3\text{N}][\text{NO}_3]$; heute sind mehr als 1000 ILs bekannt und teilweise auch kommerziell erhältlich.^[75–88] ILs zeichnen sich durch eine hohe thermische Stabilität, einen großen Flüssigkeitsbereich, die Fähigkeit, auf Grund ihres salzartigen Charakters eine gute Löslichkeit für anorganische Salze zu besitzen und einen vernachlässigbaren Dampfdruck aus. Durch letzteres wird die Ausbildung superkritischer Bedingungen vermieden. Auf den Einsatz von Autoklaven kann verzichtet werden. Außerdem können ILs auf Grund ihrer Struktur und Eigenschaften, speziell dem Vorliegen organischer Kationen, zugleich als Lösungsmittel und als strukturdirektierendes Reagenz wirken. Der Zusatz weiterer Auxiliare ist nicht zwingend notwendig.^[89] Im Falle der Chalkogenide, die auch Gegenstand dieser Arbeit sind, wurden zumeist imidazoliumbasierte ILs der allgemeinen Formel $(\text{C}_n\text{C}_m\text{C}_o\text{Im})\text{X}$ verwendet (Im = Imidazolium, n/o: Anzahl der Kohlenstoffatome in der Alkylkette an N1 beziehungsweise N3, m: Anzahl der Kohlestoffatome in der Alkylkette an C2). Als Anionen X^- kamen die einfachen Halogenidionen Cl^- und Br^- , Tetrafluoridoborat $[\text{BF}_4]^-$ oder Tetrachloridoaluminat $[\text{AlCl}_4]^-$ zum Einsatz.^[47] Unter Variation der in Abbildung 4 zusammengefassten Parameter konnten so ausgehend von den Elementen, einfachen binären oder ternären Salzen oder auch Chalkogenidometallat-Präkursoren eine Vielzahl kristalliner Chalkogenidverbindungen synthetisiert werden. Diese können in polykationische und polyanionische Verbindungen eingeteilt werden. Zumeist werden außerdem weitere Auxiliare wie beispielsweise Amine, Alkohole oder Wasser sowie weitere Reaktanden, etwa Metallsalze, zugesetzt. Im Folgenden soll ein kurzer Überblick gegeben werden.

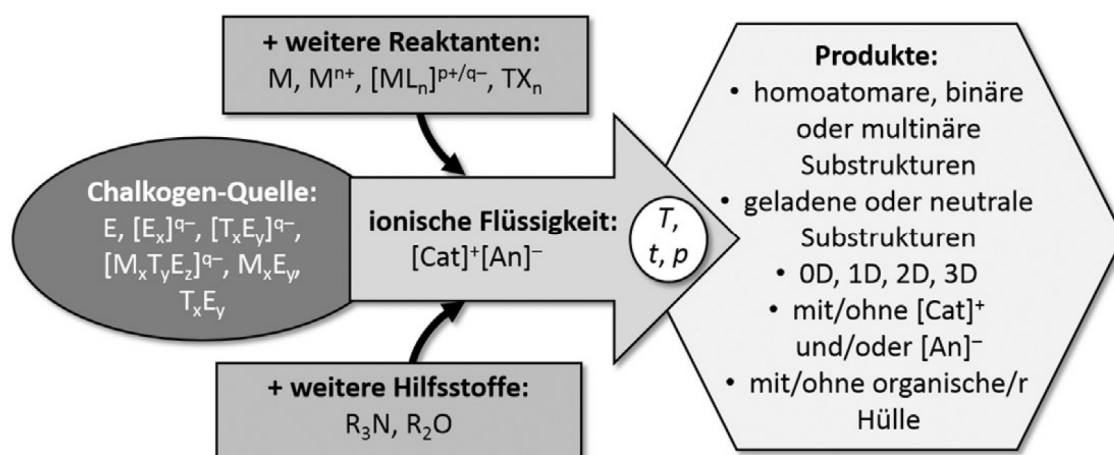


Abbildung 4. Übersicht über die Parameter, die bei der Ionothermalsynthese kristalliner Chalkogenide variiert werden können.^[47]

Bei den polykationischen Verbindungen handelt es sich zumeist um Chalkohalogenidpolykationen, die das **HC**-Strukturmotiv enthalten. Als Gegenionen liegen Halogenidotriellatanionen vor. Diese wurden zumeist in Mischungen von (C_nC₁Im)X und AlX₃ oder GaX₃ (X = Cl, Br) ausgehend von den Elementen bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 200 °C dargestellt. Gegebenenfalls erfolgte der Zusatz von Metall- oder Chalkogenchloriden zur besseren Kontrolle der Redox Eigenschaften der Mischung. Da diese Verbindungen nicht Gegenstand dieser Arbeit sind, seien hier nur einige Beispiele genannt, eine genauere Übersicht liefern [47] und [90]. Das erste ionothermal dargestellte polykationische Chalkogenid war [Sb₇S₈Br₂][AlCl₄]₃. Dieses wurde 2009 von KANATZIDIS und Mitarbeitern vorgestellt.^[91] Es enthält zwei eckenverknüpfte **HC**-Einheiten, in denen zwei Sb-Atome über zusätzliche Bromidliganden abgesättigt sind. Eine Vielzahl auf Antimon und Selen (und einer Halogensorte) basierenden Polykationen wurde in den folgenden Jahren von RUCK und Mitarbeitern vorgestellt. Exemplarisch sei die analoge Se-Verbindung [Sb₇Se₈Br₂]-[AlX₄]₃ (X = Cl, Br in unterschiedlichen Verhältnissen) genannt. [Sb₁₃Se₁₆Br₂][AlCl_{3,2}Br_{0,8}]₅ enthält das größte Hauptgruppenmetall-Polykation, [Sb₁₀Se₁₀][AlCl₄]₂ Realgar-artige Käfige, in [Sb₂Se₂][AlCl₄] liegen 1D-Ketten vor.^[92–94] Auch eine Reihe von Telluriden konnte dargestellt werden, wie 2D- {[M₂Te₂Br][AlCl₄]} (M = Sb, Bi) oder [Bi₄Te₄Br₂(Al₂Cl_{6-x}Br_x)]₂[AlCl₄].^[95]

Bei den polyanionischen Chalkogenidverbindungen handelt es sich bis auf wenige Ausnahmen um 1D-, 2D- oder 3D-ausgedehnte Selenidotetrelate, die auf den in

Kapitel 1.2 vorgestellten Bausteinen basieren.^[26,96] Ausnahmen bilden eine Reihe molekularer Thiophosphat-Anionen oder die diskreten T5-Cluster in den anorganisch-organischen Hybridclusteranionen in $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_8[\text{NH}_4]_3\text{[Cu}_5\text{Ga}_{30}\text{S}_{52}(\text{SH})_2(\text{C}_4\text{Im})_2]$ oder $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_{9,5}[\text{NH}_4]_2\text{[Cu}_5\text{Ga}_{30}\text{S}_{52}(\text{SH})_{1,5}\text{Cl}(\text{C}_4\text{Im})_{1,5}]$ sowie das 2012 von DEHNEN und Mitarbeitern vorgestellte sphärische Anion in $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_{24}[\text{Ge}_{24}\text{Sn}_{36}\text{Se}_{132}]$ und $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_{24}[\text{Ge}_{27,5}\text{Sn}_{32,5}\text{Se}_{132}]$. Dabei handelt es sich um das größte heute bekannte Hauptgruppenmetallatanion.^[97] Im Rahmen dieser Arbeit wurden an dieser Verbindung weitere Studien durchgeführt. Deshalb soll die Struktur des Anions, das als „Zeoball“ eingeführt wurde, hier genauer erläutert werden.

1.4.1 Molekülstruktur des Zeoball-Clusteranions

Das Zeoball-Anion ist aus sechs $[\text{Sn}_6\text{Se}_{18}]$ -**dd-HC**-Einheiten und acht $[\text{Ge}_3\text{Se}_9]$ -**d-AD**-Einheiten aufgebaut, die via μ -Se-Brücken zu einem sphärischen Anion aggregiert sind. Der dadurch entstehende innere Hohlraum mit einer Größe von 820 \AA^3 ist in Abbildung 5a als gelber Ball hervorgehoben.

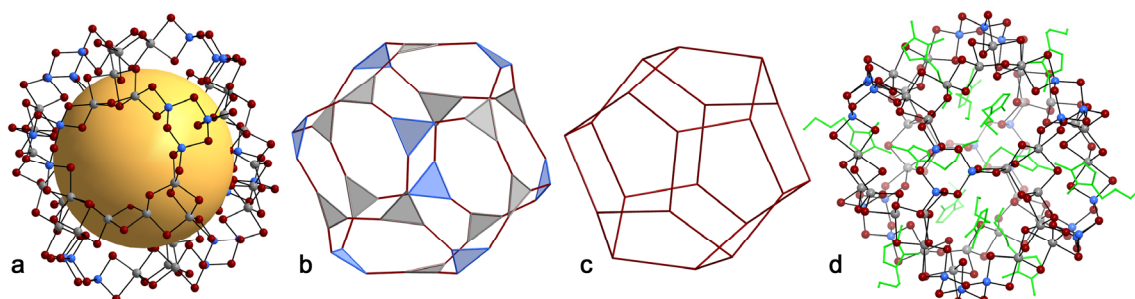


Abbildung 5. a) Molekülstruktur des Zeoball-Clusteranions mit Repräsentation des Hohlraums innerhalb des Anions als gelber Ball. b) Vereinfachte Molekülstruktur eines gekappten Dodekaeders mit blauen Ge_3 - und grauen Sn_3 -Dreiecken, die weiter zur Struktur des C_{20} -Fullerens vereinfacht werden kann (c). d) Struktur des Anions zusammen mit zwölf $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})^+$ -Kationen, die in die Struktur hineinragen (grau: Sn, dunkelrot: Se, hellblau: Ge, hellgrün: $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})^+$ -Kationen).^[97]

Die Struktur lässt sich weiter vereinfachen, wenn man lediglich die Ge- und Sn-Atome der SBUs betrachtet. Diese sind als Punkte dargestellt, die verbrückenden Se-Atome nur noch als Linien zwischen den Punkten. Die **d-AD**-Einheit ergibt dann ein Dreieck, die **dd-HC**-Einheit zwei verbundene Dreiecke. In Abbildung 5b sind

diese als blaue Ge_3 - und graue Sn_3 -Dreiecke dargestellt. Es ergibt sich so als vereinfachte Struktur ein gekapptes Dodekaeder mit zwölf Fünf- und 20 Dreiecksflächen. Betrachtet man nur noch die Schwerpunkte der Dreiecke, lässt sich das zuvor komplexe Anion auf ein Dodekaeder vereinfachen. Es besitzt damit die Topologie des einfachsten bekannten Fulleren, des C_{20} -Fullerens (siehe Abbildung 5c). Das Zeoball-Clusteranion wird durch insgesamt 24 IL-Kationen stabilisiert. Zwölf dieser Kationen ragen durch die in der Struktur vorhandenen Fenster – in der vereinfachten Darstellung die Fünfecksflächen – in das Anion hinein, die restlichen Kationen sind um das Anion herum angeordnet (siehe Abbildung 5d).^[97]

1.4.2 Bottom-up- und Top-down-Ansatz

Bei der Ionothermal synthese der ausgedehnten Strukturen lassen sich zwei Synthesestrategien unterscheiden. Die eine geht aus von den Elementen oder kleineren molekularen Präkursor-Verbindungen („Bottom-up“), die andere beschreibt den Abbau größerer Chalkogenidometallat-Netzwerke in andere offenere, Verbindungen („Top-down“). Beide Synthesestrategien zusammen mit einigen Beispielen sollen im Folgenden vorgestellt werden. Eine Übersicht mit Beispielen gibt Abbildung 6.

Bezüglich der Synthese ausgehend von den Elementen sei hier besonders die Arbeitsgruppe um HUANG erwähnt. Unter Variation des Verhältnisses der Edukte Ge, Sn und Se und Zusatz verschiedener Auxiliare konnte eine ganze Reihe von Verbindungen kristallisiert werden, wie in Abbildung 6a zusammengefasst. So gelang durch Mischung von Hydrazin-Hydrat und $(\text{C}_n\text{C}_m\text{C}_o\text{Im})\text{Cl}$ in verschiedenen Verhältnissen, also unter Variation der Basizität der Mischung, die Isolation einer ganzen Reihe von Selenidostannaten. Hierbei konnten verschiedene Netzwerktopologien als 2D-Schicht- und 3D-Netzwerkstrukturen erhalten werden.^[98] In Abbildung 6a oben sind exemplarisch 3D- $\{(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_4[\text{Sn}_9\text{Se}_{19}(\text{Se}_2)_{0,9}\text{Se}_{0,1}]\}$ und 2D- $\{(\text{C}_5\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_8[\text{Sn}_{17}\text{Se}_{38}]\}$ gezeigt. Durch Ersatz des Hydrazin-Hydrats durch Ethylendiamin (*en*) oder Methylamin (*ma*) und durch Variation der Kombination und des Verhältnisses von IL und Amin sowie der Temperatur und der Zeit konnten 2D- $\{(\text{C}_3\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})[\text{Sn}_9\text{Se}_{20}]\}$ sowie eine

Reihe von Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $(C_nC_1C_1Im)[Sn_3Se_7]$ ($n = 3,4$) isoliert werden.^[36] Dabei wurden **(d-HC)_c**, **(d-HC)_{bc}** und **(d-HC)_{2D-reg}** als Struktur motive beobachtet.

Eine noch größere strukturelle Vielfalt konnte durch Zusatz weiterer Metallkomponenten, wie beispielsweise AgCl oder $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, erreicht werden. So bildete sich in Gegenwart von AgCl und Hydrazin-Hydrat $2D-\{(C_4C_1C_1Im)_7-[AgSn_{12}Se_{28}]\}$, in dem **(d-HC)_{bc}**-Einheiten über linear koordinierte Silberionen verknüpft sind.^[36] Ionothermalreaktionen in Gegenwart von $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ und chelatisierenden Aminen wie *en* oder Diethylentriamin (*dien*) führte zur Bildung von Strukturen mit den eingangs als TBUs vorgestellten Struktur motiven. Es bilden sich Metall-Amin-Komplexe, die neben den IL-Kationen ebenfalls als strukturdirektierende Reagenzien und Gegenionen wirken können. Dabei war das Verhältnis der Kationen entscheidend. Ammoniumkationen wie die Imidazoliumkationen führten zur Bildung von **(d-HC)_{2D-reg}**-Schichtstrukturen. Bei einem IL-zu-Metall-Amin-Komplex-Verhältnis von 5:1 oder 4:1 wirkten beide Kationen als strukturdirektierende Reagenzien und es bildeten sich **(d-HC)_{2D-Herz}**-Strukturen wie in $2D-\{(C_4C_1C_1Im)_3[Mn(en)_3]_2[Sn_9Se_{21}Cl]\}$ oder **(d-HC)_{2D-mix}**-Strukturen wie in $2D-\{(C_4C_1C_1Im)_6[Mn(dien)_2]_2[Sn_{15}Se_{35}]\}$. Bei höherem Anteil des Metall-Amin-Komplexes wurde das **(d-HC)_{2D-def}**-Struktur motiv beobachtet.^[46]

Anstelle der Elemente kann man auch von kleineren molekularen binären Präkursoren wie $[SnSe_4]^{4-}$ oder $[Ge_4Se_{10}]^{4-}$ ausgehen und diese in ausgedehnte Strukturen umwandeln, wie Abbildung 6b zeigt. Erstmals gelang dies durch die Isolation von $3D-\{(C_4C_1Im)_4[Sn_9Se_{20}]\}$ ausgehend von $[K_4(H_2O)_4][SnSe_4]$. Dies wurde durch die Verwendung von $[K_4(H_2O)_3][Ge_4Se_{10}]$, das mit $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ beziehungsweise $SnCl_2$ umgesetzt wurde, erweitert.^[99] So konnten neben dem eingangs erwähnten Zeoball-Anion in Gegenwart von 1,6-Dimethylmorpholin (*dmmp*) oder *en* einige weitere Verbindungen unterschiedlicher Topologien und Zusammensetzungen isoliert werden, darunter $1D-\{(C_4C_1Im)_2[Ge_4Se_9]\}$, $1D-\{(C_4C_1C_1Im)_2[SnGe_4Se_{10}]\}$, $2D-\{(C_4C_1C_1Im)_2-[Ge_{0,83}Sn_{3,17}Se_{8,94}(Se_2)_{0,06}]\}$ und $3D-\{(C_4C_1C_1Im)_8[Sn_{18}Se_{40}]\}$ (Abbildung 6).^[100] Im Rahmen meiner Masterarbeit wurde dieses Konzept mit den P1-Clusteranionen $[M_4Sn_4Se_{17}]^{10-}$ ($M = Mn, Zn, Cd$) auf ternäre molekulare Präkursoren erweitert, die erstmals als Cäsiumsalz stabilisiert werden konnten.^[101]

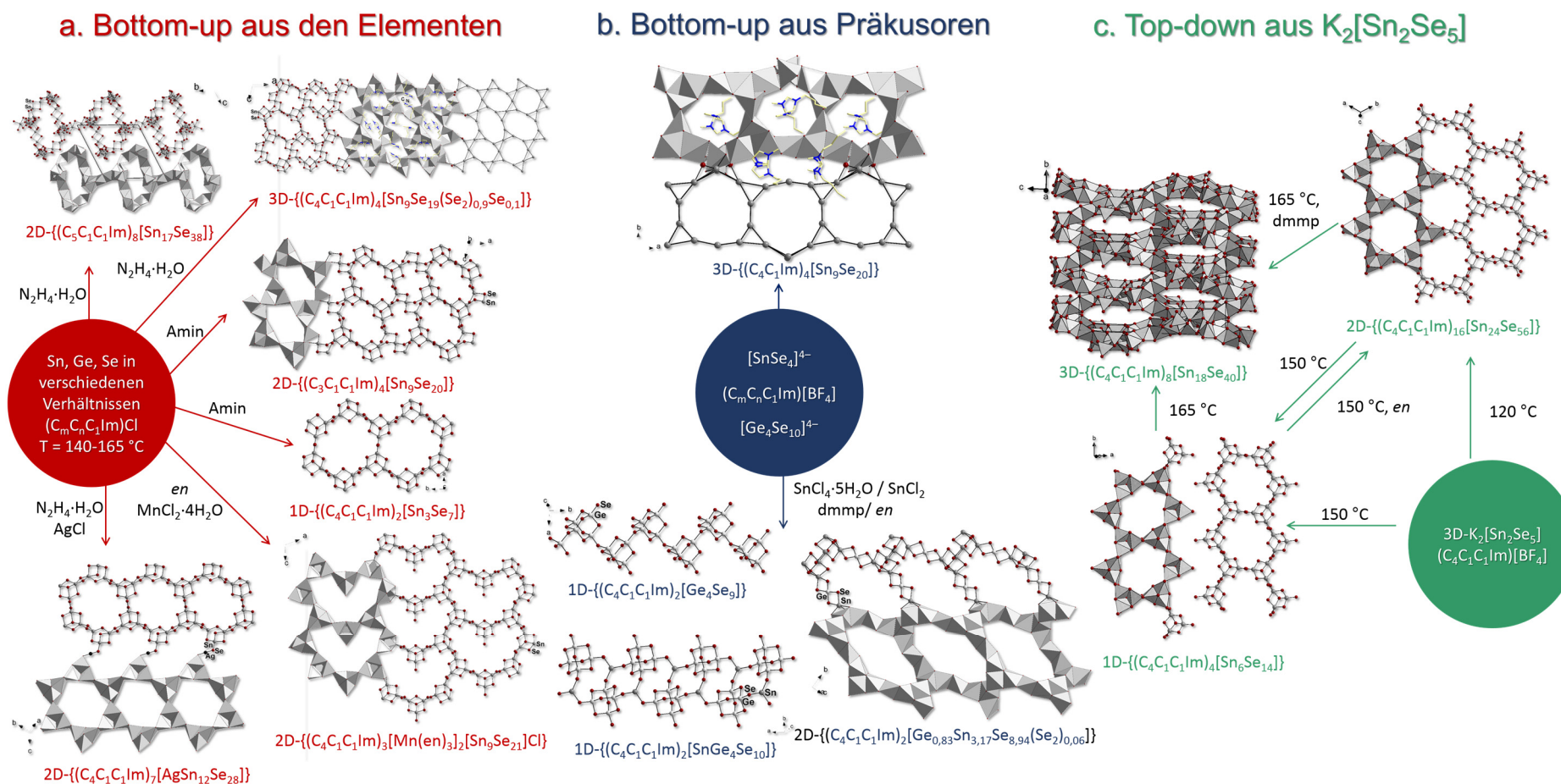


Abbildung 6. Übersicht über die zwei Synthesestrategien bei der ionothermalen Darstellung von Chalkogenidometallaten, den „Bottom-up“- (a, b) und „Top-down“-Ansatz (c) zusammen mit einigen Beispielen (dunkelgrau: Sn, dunkelrot: Se, hellgrau: Ge, blau: N, hellgelb: C).

Abbildung 7a zeigt die Molekülstruktur von $[\text{Mn}_4\text{Sn}_4\text{Se}_{17}]^{10-}$ in $[\text{Cs}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{15,5}][\text{Mn}_4\text{Sn}_4\text{Se}_{17}]$. Die Umsetzung von $[\text{Cs}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{15,5}][\text{Mn}_4\text{Sn}_4\text{Se}_{17}]$ in $(\text{C}_4\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$ in Gegenwart von *en* für fünf Tage bei 150 °C lieferte $[\text{Mn}(\text{en})_{2,5}(\text{en-Me})_{0,5}][\text{Sn}_3\text{Se}_7]$, das die drei Komponenten des Clusteranions enthält und eine **(d-HC)_{2D-def}**-Schichtstruktur besitzt. Abbildung 7b zeigt einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur. Dieses Strukturmotiv wurde mittlerweile auch schon häufiger in der Literatur beobachtet, wenn zusätzlich zur IL Metall-Amin-Komplexe vorliegen.^[46] Im vorliegenden Fall ist besonders hervorzuheben, dass *en* durch Reaktion mit dem IL Kation teilweise methyliert wurde. Solche *in situ*-Methylierungen wurden auch schon bei Solvothermalreaktionen beobachtet.^[102] Die Methylgruppe trägt zusätzlich zu den stabilisierenden Kation-Anion-Wechselwirkungen bei. Es kommt zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den $[\text{Mn}(\text{en})_{2,5}(\text{en-Me})_{0,5}]^{2+}$ -Komplexen und den Selenidostannat-Schichten.

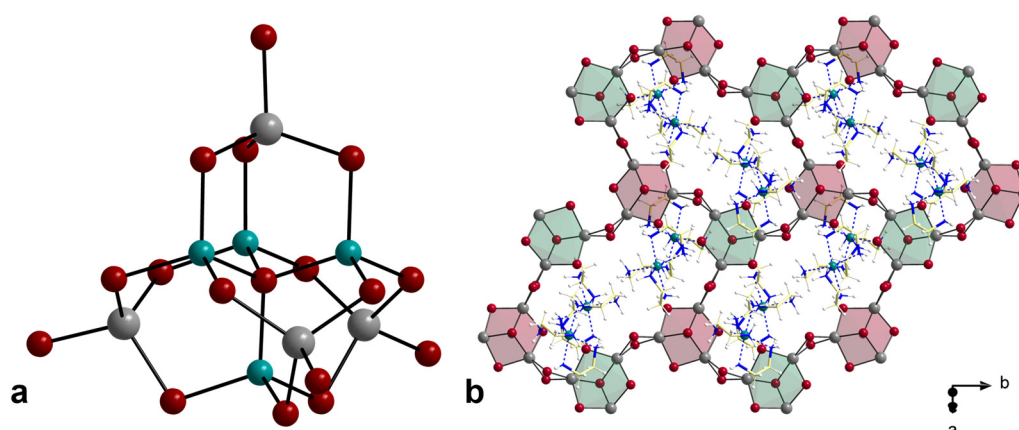
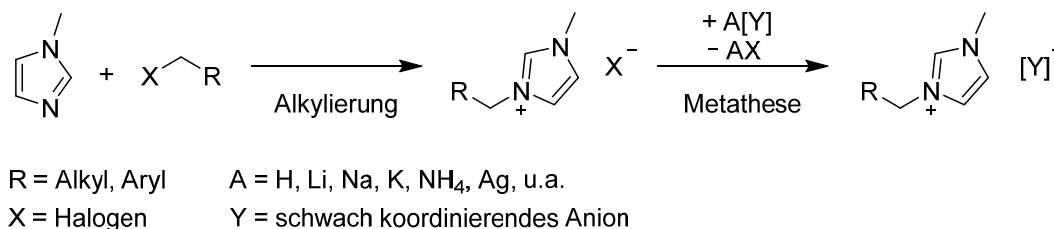


Abbildung 7. a) Darstellung des Anions in $[\text{Cs}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{15,5}][\text{Mn}_4\text{Sn}_4\text{Se}_{17}]$. b) Ausschnitt aus der **(d-HC)_{2D-def}**-Schichtstruktur in $[\text{Mn}(\text{en})_{2,5}(\text{en-Me})_{0,5}][\text{Sn}_3\text{Se}_7]$, wobei die roten und grünen Polyeder die Anordnung der Sn_3Se_4 -**d-HCs** relativ zur Sn-Schicht verdeutlichen sollen. Die Kationenkomplexe kommen ober- und unterhalb der Schichten zum Liegen (grau: Sn, dunkelrot: Se, dunkelgrün: Mn, blau: N, hellgelb: C).

Dass auch der umgekehrte Weg möglich ist, nämlich der ionothermale Abbau dreidimensionaler Verbindungen, was als „Top-down“-Ansatz bezeichnet wird, konnte ausgehend von $3\text{D-K}_2[\text{Sn}_2\text{Se}_5]$ gezeigt werden. In $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$ war je nach Wahl der Temperatur und der zugesetzten Auxiliare eine schrittweise Umwandlung in 2D-Schicht- oder 1D-Kettenstrukturen möglich. Auch die gegenseitige Überführung der neuen Substrukturen ineinander war möglich. Eine Übersicht über die beobachteten Reaktionswege zeigt Abbildung 6c.

1.5 Der Einfluss der Reinheit der IL

Die Synthese imidazoliumbasierter ILs, die hauptsächlich in dieser Arbeit verwendet werden, erfolgt in der Regel ausgehend von Methylimidazol durch Alkylierung und anschließende Metathese des Halogenidsalzes (Schema 1).^[75,103]



Schema 1. Synthese einer IL mit (C_nC₁Im)⁺-Kationen durch Quaternisierung und anschließende Metathese.

Da ILs selbst in der Regel nicht destillierbar sind, lassen sich flüchtige Verunreinigungen aus der Mischung prinzipiell durch Destillation oder Evakuieren entfernen. Dennoch ist eine Aufreinigung schwierig und es sollte versucht werden, durch Aufreinigung der Edukte sowie eine Reaktionsführung mit möglichst wenig Nebenprodukten die Wahrscheinlichkeit für Verunreinigungen zu minimieren.^[75,104] Obwohl es in den letzten Jahren zu großen Verbesserungen bei kommerziell erhältlichen ILs kam, sind nach wie vor Verunreinigungen möglich. Dies sind beispielsweise Halogenidanionen, in Nebenreaktionen gebildete, unerwünschte Kationen, nicht reagiertes Edukt oder Spuren von Wasser sowie Lösungsmittelresten. Diese Verunreinigungen haben einen Einfluss auf die Eigenschaften der IL selber, aber auch auf ihr Reaktionsverhalten. So variieren beispielsweise die Schmelzpunkte der ILs abhängig von der Reinheit ((C₂C₁Im)[BF₄]: 5,8 °C bis 15 °C).^[105] Die Gegenwart von Cl⁻ in ILs mit [BF₄]⁻ oder [PF₆]⁻-Anionen erhöht deren Viskosität, während sich die Dichte verringert.^[105] Die Gegenwart von Wasser hingegen erniedrigt die Viskosität von (C₄C₁Im)[BF₄] und (C₄C₁Im)[PF₆], außerdem sind diese Anionen instabil gegen Hydrolyse und es kann zur Freisetzung von HF kommen.^[106] Durch die Verunreinigungen kann es aber auch zur Koordination von Halogeniden oder Wasser an katalytische Zentren kommen, wodurch die gewünschte Reaktion unterdrückt wird.^[105,107–109] Der Einfluss von Verunreinigungen auf die Synthese von Chalkogenidometallatsalzen wird im Ergebnisteil dieser Arbeit näher betrachtet.

2. Aufgabenstellung und Motivation

Aufbauend auf ersten erfolgreichen Umsetzungen von $[K_4(H_2O)_3][Ge_4Se_{10}]$, $[K_4(H_2O)_4][SnSe_4]$ und $K_2[Sn_2Se_5]$ sollte das Produktspektrum ionothermal dargestellter Chalkogenidometallate erweitert werden mit dem Ziel, Metallate mit neuen Elementkombinationen $[M_xE^{13/14/15}_yE^{16}_z]^{q-}$ (M: Übergangsmetall; $E^{13/14/15/16}$: Element der 13., 14., 15., 16. Gruppe; $x \geq 0$; $y, z > 0$) darzustellen. Dies erlaubt eine Variation der Strukturen und Struktur motive sowie der physikalischen Eigenschaften. Außerdem sollte ein besseres Verständnis über die Bildungsreaktionen gewonnen werden. Dies erlaubte gegebenenfalls eine Optimierung der Reaktionen.

Zunächst sollte der Einfluss verschiedener Reaktionsparameter wie Reaktionstemperatur und -dauer auf Reaktionen ausgehend von den genannten Edukten untersucht werden. Dazu gehörte aber auch die Untersuchung des Einflusses der Natur der IL unter Variation von Anion und Kation beziehungsweise die Verwendung von IL-Mischungen. Es galt außerdem, die Wirkung des Zusatzes unterschiedlicher Auxiliare wie Amin en oder organischen Ammoniumsalzen und von Komple xierungsreagenzien zu prüfen.

Auch der Zusatz von Metallsalzen, Metallaten oder Metallkomplexen anderer Metalle war zu untersuchen. Es sollte versucht werden, die Reaktionen ausgehend von Selenidotetrelaten auf andere Hauptgruppenmetallate oder homologe Chalkogenverbindungen zu übertragen. Anhand des P1-Clusteranions sollten Reaktionen ausgehend von ternären molekularen Anionen untersucht werden. Desweiteren sollte die Reaktivität des ionothermal dargestellten Zeoball-Clusteranions als Edukt in ILs weiter untersucht werden. Die genannten Aufgaben sind in Abbildung 8 zusammengefasst.

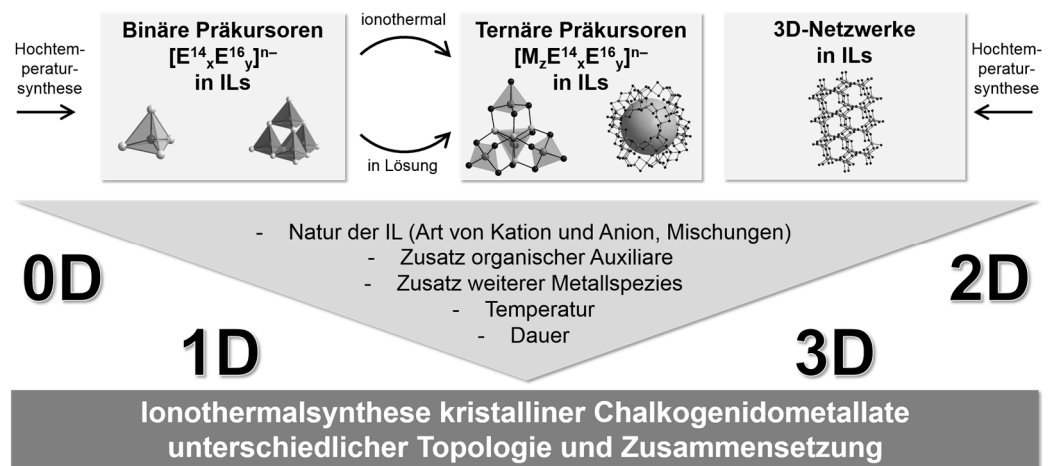


Abbildung 8. Vorgehensweise und zu untersuchende Parameter bei der ionothermalen Darstellung von Chalkogenidometallaten.

3. Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden werden zunächst die Ergebnisse ausgehend von binären Präkursorverbindungen diskutiert. Dabei wird zunächst der Einfluss der in der Aufgabenstellung genannten Parameter auf Umsetzungen ausgehend von $[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]^{4-}$ - und $[\text{SnSe}_4]^{4-}$ -Anionen diskutiert (Kapitel 3.1.1 und 3.1.2). Versuche, dies auf die entsprechenden Thio- und Telluridotetrelate sowie auf Metallate der Gruppe 13 zu übertragen, werden in Kapitel 3.1.3 vorgestellt.

Kapitel 3.2 beschäftigt sich mit der Reaktivität des Zeoball-Clusteranions und beleuchtet dabei Parameter, die bei der Synthese dieses Salzes beachtet werden müssen. Es werden aber auch weitere Umsetzungen dieses Salzes in ionothermalen Reaktionen diskutiert. Dabei wird der Einfluss der Reinheit der IL deutlich und so die Verwendung von IL-Mischungen eingeführt. Auch die Synthese des Zeoball-Salzes in anderen imidazoliumbasierten ILs wird diskutiert.

Kapitel 3.3 beschäftigt sich mit der Erforschung des Reaktionsraumes Ge/Sn/Se. Dabei werden die verwendeten Edukte in verschiedenen IL-Mischungen variiert.

Die Übertragung der gewonnenen Erkenntnisse auf die Verwendung ternärer Clusteranionen als Präkursoren wird in Kapitel 3.4 diskutiert.

Kapitel 3.5 beschäftigt sich mit dem Abbau von anionischen Netzwerken, wie dies in der Einleitung bereits am Beispiel von $\text{K}_2[\text{Sn}_2\text{Se}_5]$ vorgestellt wurde und beinhaltet sowohl die Übertragung auf die homologe Thio- und Telluridoverbindung als auch den Zusatz weiterer Metallsalze.

Zuletzt werden die Ergebnisse einiger Testreaktionen in neuartigen ILs diskutiert, dazu gehören ILs, die $[\text{BF}_x(\text{CN})_{4-x}]^-$ -Anionen enthalten, solche mit Metallatanionen sowie nicht imidazoliumbasierte ILs (Kapitel 3.6).

3.1 Ionothermalreaktionen von binären Präkursorverbindungen

Die erfolgreiche ionothermale Umsetzung molekularer binärer Chalkogenidometallat-Anionen konnte von LIN *et al.* bereits gezeigt werden.^[97,99,100] So gelang ausgehend von $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_4][\text{SnSe}_4]$ die Synthese von $(\text{C}_4\text{C}_1\text{Im})_4[\text{Sn}_9\text{Se}_{20}]$ mit einem anionischen 3D-Netzwerk. Die Umsetzung von $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]$ mit Sn-Salzen in $(\text{C}_4\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$ lieferte Verbindungen mit binären und ternären Anionen mit verschiedenen Netzwerktopologien, variierend von molekularen Anionen, über 1D-Stränge und 2D-Schichtstrukturen bis hin zu 3D-Netzwerken.

Analog soll im folgenden Kapitel nun der Einfluss verschiedener Auxiliare auf die ionothermale Umsetzung der Präkursor-Anionen in imidazoliumbasierten ILs näher beleuchtet werden. Hierbei werden Umsetzungen alleine und mit einem weiteren Reaktanden betrachtet, bei dem es sich um Metallsalze oder auch Metallate handeln kann. Die durchgeführten Reaktionen, die den Zugang zu Verbindungen mit neuen Elementkombinationen $[\text{M}_x\text{E}^{13/14/15}_y\text{E}^{16}_z]^{q-}$ erlauben, werden zu Beginn jedes Kapitels in Tabellen zusammengefasst.

Während in der Literatur eine Vielzahl sowohl solvothermal als auch ionothermal dargestellter Selenidostannat-Verbindungen unterschiedlicher Dimensionalitäten bekannt sind, ist die Auswahl an Selenidogermanaten eher gering.^[3,47,51] Dies liegt darin begründet, dass für Ge-Atome oftmals das Tetraeder als Koordinationspolyeder beobachtet wird und eine Aufweitung der Koordinationszahl zumeist vermieden wird. Für Sn-Atome hingegen wird häufig auch die trigonal bipyramidale $[\text{SnE}_5]^-$ und oktaedrische $[\text{SnE}_6]$ -Koordination beobachtet. Im Rahmen dieser Arbeit sollte die Strukturvielfalt der Selenidogermanate und Selenidostannate erweitert werden. Abbildung 9 fasst die bei den Ionothermalreaktionen ausgehend von $[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]^{4-}$ und $[\text{SnSe}_4]^{4-}$ -Anionen variierten Parameter zusammen, mit denen bereits erfolgreiche Umsetzungen erreicht werden konnten. Die Übertragung auf die entsprechenden Homologen $[\text{GeSe}_4]^{4-}$ sowie $[\text{Sn}_4\text{Se}_{10}]^{4-}$ erwies sich als schwierig, da eine Reindarstellung dieser beiden Anionen nicht erfolgreich war.

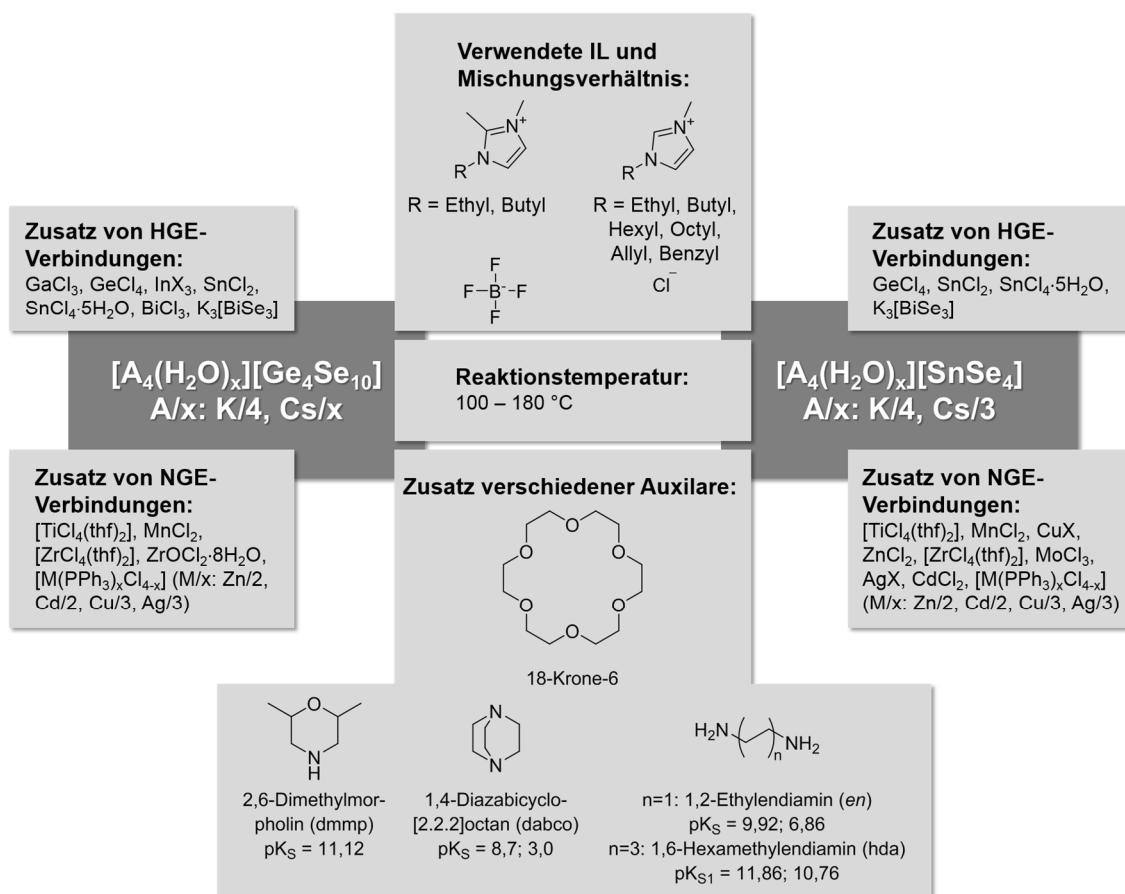


Abbildung 9. Bei ionothermalen Umsetzungen ausgehend von Verbindungen mit $[\text{SnSe}_4]^{4-}$ - und $[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]^{4-}$ -Anionen variierte Reaktionsparameter. In der Mitte stehen die Reaktionsparameter, die ausgehend von beiden Salzen variiert wurden, links beziehungsweise rechts die jeweils zugesetzten Metall- oder Metallsalze von Hauptgruppenelementen (HGE) beziehungsweise Nebengruppenelementen (NGE).

3.1.1 Umsetzungen ausgehend von Verbindungen mit $[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]^{4-}$ -Anionen

Ausgehend von $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]$ und $[\text{Cs}_4(\text{H}_2\text{O})_x][\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]$ wurden Untersuchungen zur Darstellung neuartiger Selenidogermanatverbindungen durchgeführt. Dabei wurde bei Reaktionstemperaturen von 100°C bis 150°C gearbeitet. Zunächst wurden Reaktionen in den reinen $(\text{C}_4(\text{C}_1)\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$ ILs durchgeführt. Nachdem Reaktionen, die zur Bildung des Zeoball-Anions führten (vergleiche Kapitel 3.2), gezeigt hatten, dass die Gegenwart von Cl^- -Ionen die Kristallbildung begünstigt, wurden auch Mischungen aus $(\text{C}_4(\text{C}_1)\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$ und $(\text{C}_4(\text{C}_1)\text{C}_1\text{Im})\text{Cl}$ verwendet. Es wurde der strukturdirektierende Einfluss der Amine dmmp, *en*, 1,6-Hexamethyldiamin (*hda*) und 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan

(dabco) untersucht. Dabei wurden sowohl Reaktionen ausgehend vom $[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]^{4-}$ -Anion alleine, als auch Umsetzungen mit Metallsalzen durchgeführt. Eine Übersicht über die durchgeführten Reaktionen gibt Tabelle 1.

Tabelle 1. Reaktionen ausgehend von $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]$ alleine oder mit anderen Metallverbindungen. Dabei wurden die weiß hinterlegten Reaktionen in den reinen $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$ ILs durchgeführt, die in den grau hinterlegten Feldern in Mischungen aus $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$ und $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})\text{Cl}$. Die Eduktverhältnisse variieren, Details sind im Arbeitskreis hinterlegt. Legende: ●: Pulver in der Farbe des Symbols, ○: klare Lösung, ✧: Kristalle in der Farbe des Symbols.

Metallverbindung	T / °C	ohne Amin	dmmp	en	hda	dabco
–	120	–	○	–	–	–
GeCl_4^*	120/150	–/–	○/○	–/–	–/–	–/–
GeCl_4^*	120/150	–/–	●/●	–/–	–/–	–/–
GaCl_3	150	–	●	–	–	–
InCl_3	150	–	●○	–	–	–
InAc_3	120	●	●	○	○	●
BiCl_3	150	–	●	–	–	–
$\text{K}_3[\text{BiSe}_3]$	150	–	●	–	–	–
$[\text{TiCl}_4(\text{thf})_2]^\dagger$	150	–	●○	–	–	–
$[\text{TiCl}_4(\text{thf})_2]^\dagger$	150	–	○	–	–	–
$[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]^\dagger$	150	–	●○	–	–	–
$[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]^\dagger$	150	–	○	–	–	–
$[\text{Zn}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$	120	○	○	–	–	–
$[\text{Cd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$	120	○	●	–	–	–
$[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$	120	○	○●	–	–	–
$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$	120	○●	○●	–	–	–
MnCl_2	120	–	–	2, 3	–	–
$\text{K}_2[\text{Sn}_2\text{Se}_5]$	150	–	–	1	–	–

* In der zweiten Zeile doppelte Menge an GeCl_4 gegenüber der ersten Zeile.

† Die Ansatzgröße in der jeweils zweiten Zeile wurde gegenüber der jeweils ersten Zeile halbiert.

Diese Reaktionen lassen sich unterscheiden über den Zusatz von Hauptgruppen- oder Nebengruppenmetallen. Durch Zusatz von GeCl_4 wurde versucht, das Ge/Se-

Verhältnis möglicher Zielverbindungen zu beeinflussen. Der Zusatz von 2,3 Äquivalenten GeCl_4 zu $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]$ und dmmp in Mischungen von $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$ und $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})\text{Cl}$ lieferte farblose bis blassgelbe Pulver in gelber Lösung, deren Menge mit zunehmendem $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})\text{Cl}$ -Anteil abnahm. Die Verwendung von 4,5 Äquivalenten GeCl_4 lieferte bei 120 °C gelbe oder orangefarbene Feststoffe in orangefarbener Lösung, bei denen es sich um GeSe_2 handeln könnte. Die Menge des Niederschlages nahm hierbei ebenfalls mit steigendem $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})\text{Cl}$ -Anteil ab. Bei 150 °C wurden orangefarbene oder braune, klare Lösungen erhalten. Es besteht die Möglichkeit, dass bei ausreichenden Cl^- -Mengen GeCl_4 als $[\text{GeCl}_6]^{2-}$ gebunden wird (siehe unten).

Durch Zusatz von Ga-, In- beziehungsweise Bi-Salzen wurde versucht, Verbindungen der Zusammensetzung $\text{E}^{13}/\text{Ge}/\text{Se}$ oder $\text{Ge}/\text{E}^{15}/\text{Se}$ darzustellen. Dabei konnten meist farblose, seltener gelbe oder orangefarbene Pulver erhalten werden. Die Farbe letzterer könnte für eine erfolgreiche Reaktion sprechen; geeignete Kristallisationsbedingungen konnten im Rahmen dieser Arbeit noch nicht ermittelt werden.

Die Umsetzung mit Übergangsmetallchloriden wie MnCl_2 oder davon abgeleiteten Komplexverbindungen wie $[\text{TiCl}_4(\text{thf})_2]$ beziehungsweise $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$ oder den Phosphankomplexen $[\text{M}(\text{PPh}_3)_x\text{Cl}_{4-x}]$ ($\text{M}/x = \text{Zn}/2, \text{Cd}/2, \text{Cu}/3, \text{Ag}/3$) sollte den Zugang zu Anionen des Typs $[\text{M}_x\text{Ge}_y\text{Se}_z]^{q-}$ ($\text{M} = \text{Übergangsmetall}$) erlauben. Analogien zwischen der Kombination $\text{E}^4/\text{E}^{14}/\text{Se}$ und $\text{E}^{14}/\text{E}^{14}/\text{Se}$ konnten jedoch nicht gefunden werden. Möglicherweise waren die getesteten Verbindungen zu empfindlich und hydrolysierten während der Ionothermalreaktion zu TiO_2 oder ZrO_2 durch die zugesetzten Hydrate oder durch Spuren von Wasser aus der IL. Prinzipiell wäre auch ein Einbau als Kation der Form $[\text{M}(\text{Amin})_x]^{n+}$ denkbar, was hier jedoch nicht beobachtet wurde.

Abgesehen von den in Kapitel 3.2 diskutierten Verbindungen, die aus Umsetzungen mit verschiedenen Sn-Verbindungen resultieren, konnten auch auf den hier geschilderten Wegen keine neuen Verbindungen erhalten werden. Oftmals lagen nach erfolgter Ionothermalreaktion klare, meist gelbe Lösungen vor, die teilweise einen geringen weißen Niederschlag aufwiesen. Prinzipiell wäre es denkbar, dass die Germanate zumindest partiell durch die basischen

Reaktionsbedingungen und die Gegenwart von Wasser zum GeO_2 hydrolysiert werden, was als Niederschlag ausfällt und so nicht mehr für weitere Reaktionen zur Verfügung steht. In Gegenwart von Chloriden besteht zudem die Möglichkeit, dass sich stabile Komplexe der Form $[\text{GeCl}_6]^{2-}$ ausbilden, deren Reaktivität zu weit herabgesetzt ist.

Darstellung und Kristallstrukturen von $(\text{enH}_2)(\text{enH})_2[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]$ (**1**), $[\text{Mn}(\text{en})_3]_2[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]$ (**2**) und $[\text{Mn}(\text{en})_3](\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_2[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}] \cdot 0,33(\text{enH})\text{Cl}$ (**3**)

In einigen Fällen gelang die Rekristallisation des $[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]^{4-}$ -Anions mit neuen Gegenionen. Dies führte zur Bildung der Verbindungen $(\text{enH}_2)(\text{enH})_2[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]$ (**1**), $[\text{Mn}(\text{en})_3]_2[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]$ (**2**) sowie $[\text{Mn}(\text{en})_3](\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_2[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}] \cdot 0,33(\text{enH})\text{Cl}$ (**3**). Eine Übersicht inklusive der Reaktionsbedingungen gibt Abbildung 10. Es ist auffällig, dass in allen Fällen *en* als strukturdirektierendes Amin verwendet wurde. Die Synthese von **1** unterschied sich von der der später vorgestellten Zeoball-Salze **E** (dmmp) und **10** (ohne Amin) lediglich in der Art des zugesetztenamins. In Gegenwart von Mn^{2+} bildeten sich, wie schon in der Einleitung erwähnt, stabile oktaedrische Komplexe von $[\text{Mn}(\text{en})_3]^{2+}$.

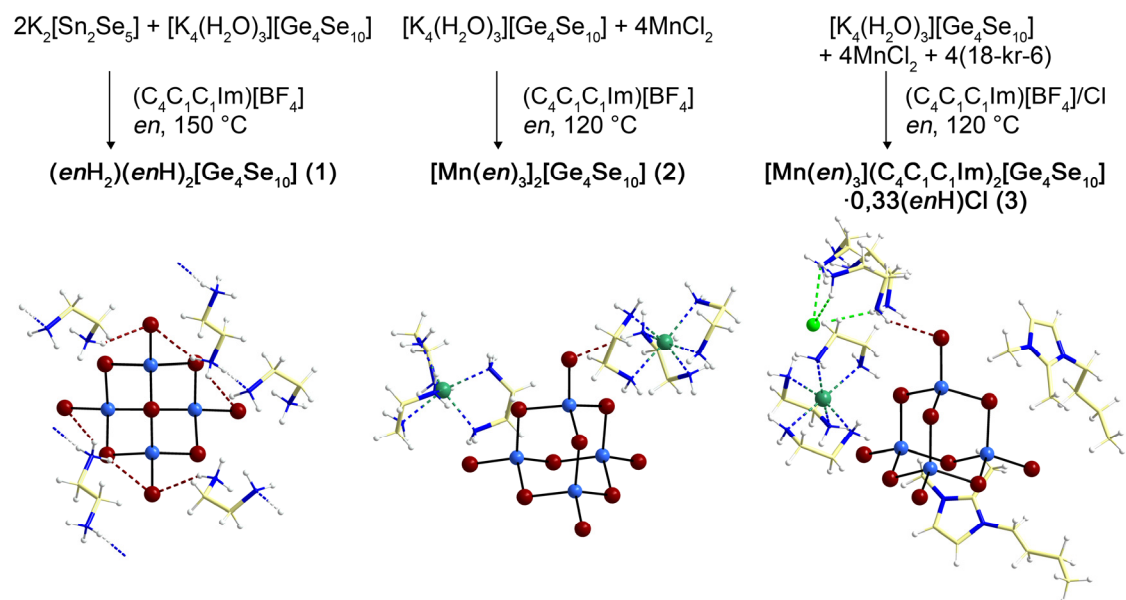


Abbildung 10. Synthesebedingungen und Ausschnitte aus den Kristallstrukturen der $[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]^{4-}$ -Salze **1–3** (dunkelrot: Se, hellblau: Ge, dunkelgrün: Mn, hellgrün: Cl, blau: N, hellgelb: C, weiß: H).

Tabelle 2 gibt eine Übersicht über die kristallografischen Parameter inklusive der Bindungslängen und -winkel im Anion. Die Bindungslängen im Anion in **1** sind um

0,04 Å länger als in den beiden anderen Verbindungen, die ähnliche Bindungslängen aufweisen.

Tabelle 2. Kristallografische Daten, Bindungslängen und -winkel in den Verbindungen 1–3.

	1	2	3
Raumgruppe	<i>C2/c</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>R$\bar{3}$</i>
<i>a, b, c</i> / Å	18,448(5), 9,332(2), 17,987(9)	11,947(6), 21,621(6), 15,880(7)	30,795(8), 27,908(7)
β / °	109,8(2)	91,3(4)	
<i>V</i> / Å ³	2913,2(2)	4100,9(3)	22 920,4(1)
<i>Z</i>	4	4	18
Ge–Se / Å	2,295(2) – 2,420(2)	2,259(9) – 2,387(9)	2,256(1) – 2,382(2)
Se–Ge–Se / °	104,2(5) – 113,4(5)	104,6(3) – 112,3(3)	106,5(6) – 111,7(6)
Ge–Se–Ge / °	104,4(4) – 106,3(4)	104,9(3) – 108,1(3)	106,3(5) – 107,9(6)

3.1.2 Umsetzungen ausgehend von Verbindungen mit $[\text{SnSe}_4]^{4-}$ -Anionen

Die Reaktionen ausgehend von $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_3][\text{SnSe}_4]$ sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3. Reaktionen ausgehend von $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_4][\text{SnSe}_4]$ alleine oder mit anderen Metallverbindungen. Dabei wurden die weiß hinterlegten Reaktionen in den reinen $(\text{C}_4(\text{C}_1)\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$ ILs durchgeführt, die in den grau hinterlegten Feldern in Mischungen aus $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$ und $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})\text{Cl}$. Die Eduktverhältnisse variieren, Details sind im Arbeitskreis hinterlegt. Legende: ●: Pulver in der Farbe des Symbols, ○: klare Lösung, ✧: Kristalle in der Farbe des Symbols.

Metallverbindung	T / °C	ohne Amin	dmmp	en	hda	dabco
–	120/150	A/A	A/A	●/A	●/5	4/4
CuBr*	135/150	●/●	●/●	●/●	●/●	●/●
CuI*	135/150	●/●	●/●	●/●	●/●	●/●
AgCl*	135/150	●/A	●●/A	●/●	●/●	●/●
MnCl ₂ *	135/150	●/●	●●/●	●/A	●●/●	●●●/●
ZnCl ₂ *	135/150	●/●	●/●	●/●	○/○	●/●
CdCl ₂ *	135/150	●/●	●/●	●/●	●/●	●/●
GeCl ₄ *	135/150	○/●○	○/●○	○/●●○	●/●	●/●○
$[\text{TiCl}_4(\text{thf})_2]^*$	135/150	●●/●○	B/○○	●/A	✧/A	✧/●●●
$[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]^*$	135/150	●/●○	A/●	A/A	✧/A	✧/●
$\text{K}_3[\text{BiSe}_3]^*$	135/150	A/●✧	A/●✧	A/●✧	✧/5	✧/●
MoCl ₃	120	–	●	●	–	–
$[\text{Zn}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$	120	●●	●●	–	–	–
$[\text{Cd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$	120	●●	●●○	–	–	–
$[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$	120	●	●	–	–	–
$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$	120	●●	●●	–	–	–
MnCl ₂	150	–	B	B	–	–
MnCl ₂ [†]	150	–	B	B	–	–
$[\text{TiCl}_4(\text{thf})_2]^\ddagger$	120	–	–	C	–	–

* Umsetzungen von 40 mg $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_4][\text{SnSe}_4]$ mit 20 mg der Metallverbindung. † Zusatz von 18-Krone-6 ‡ Umsetzung in $(\text{BzC}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$.

Ausgehend von $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_4][\text{SnSe}_4]$ kam es zumeist zur Ausbildung von lamellaren $\{[\text{Sn}_3\text{Se}_7]^{2-}\}$ -Schichtstrukturen oder 3D-Netzwerken. Unter Zusatz von *dmmp* (120 °C und 150 °C) und *en* (120 °C) entstanden wie in der literaturbekannten Synthese ohne den Zusatz von Amin (130 °C) orangefarbene, rautenförmige Plättchen von $(\text{C}_4\text{C}_{11}\text{Im})_4[\text{Sn}_9\text{Se}_{20}]$ (**A**).^[99] Der Zusatz dieser Amine hatte also keinen Einfluss darauf, welches Produkt sich bildet. Je nach zugesetztem Amin wurde **A** jedoch in unterschiedlichen Ausbeuten erhalten.

Darstellung und Kristallstruktur von $(\text{C}_4\text{C}_{11}\text{Im})_y(\text{dabcoH}_{2-x})_{2-y}[\text{Sn}_3\text{Se}_7]$ (**4**) und $(\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_3)_{2-2x}(\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_3)_x[\text{Sn}_3\text{Se}_7]$ (**5**)

Anders war dies hingegen beim Zusatz von *hda* oder *dabco*: Es bildeten sich orangefarbene hexagonale Plättchen von $(\text{C}_4\text{C}_{11}\text{Im})_y(\text{dabco}_{2-x})_{2-y}[\text{Sn}_3\text{Se}_7]$ (**4**, bei 120 °C und 150 °C) beziehungsweise dunkelrote, hexagonale Plättchen von $(\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_3)_{2-2x}(\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_3)_x[\text{Sn}_3\text{Se}_7]$ (**5**, 150 °C, $x \leq 1$). Tabelle 4 fasst die kristallografischen Daten zusammen.

Tabelle 4. Kristallografische Daten von **4** und **5**.

	4	5
Raumgruppe		<i>Cmce</i>
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> / Å	27,551(4), 27,551(4), 17,693(4)	13,728(2), 24,038(2), 14,427(2)
α , β , γ / °	90, 90, 120	90, 90, 90
<i>V</i> / Å ³	11 630(3)	4760,7(1)
<i>Z</i>		8

Die Kristallstruktur von **4** ließ sich trotz guter Qualität des Datensatzes und der Messung verschiedener Kristalle nicht befriedigend lösen. Vermutlich handelt es sich um einen meroedrischen Zwilling. Versuche der Strukturlösung in *P1* zeigten jedoch, dass diese Verbindung ein Anionennetzwerk mit **(d-HC)_{2D-reg}**-Struktur aufweist. Die Sn-Atome liegen in der {006}-Ebenenschar im Abstand von 8,835 Å.

In **5** liegt ebenfalls eine **(d-HC)_{2D-reg}**-Anionenstruktur vor. Die Schichten besitzen eine *ABA*-Stapelung. Die Sn-Atome der verschiedenen Schichten liegen in der {002}-Ebenenschar im Abstand von 7,213 Å. Dabei ist jede zweite Schicht

deckungsgleich und die dazwischenliegende Schicht an der *c*-Gleitspiegelebene gespiegelt. Abbildung 11 zeigt den Blick auf die Schichten und verdeutlicht den kurzen Abstand zwischen den Schichten in **5**. Die Länge der Sn–Se-Bindungen und die Bindungswinkel zeigen keine Auffälligkeiten.

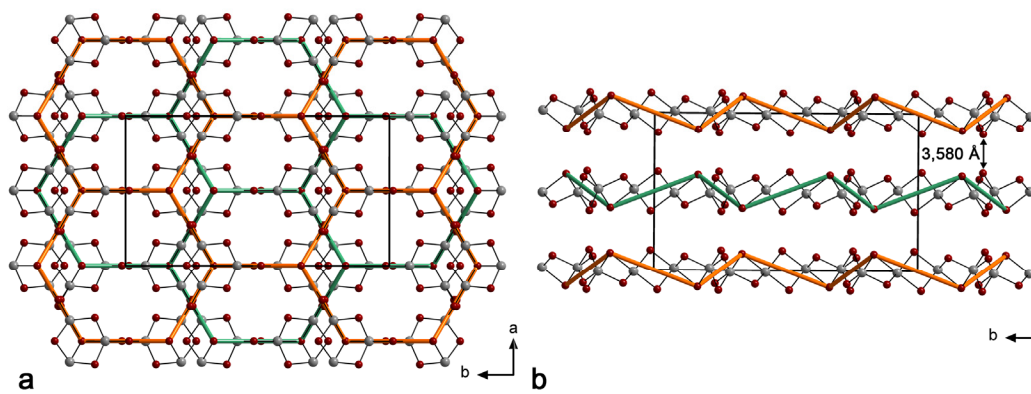


Abbildung 11. **(d-HC)_{2D-reg}**-Schichtstruktur in **5** in a) einer Projektion auf die Schichten und b) Verdeutlichung des kürzesten Schichtabstandes zwischen den [Sn₃Se₇]²⁻-Schichten (grau: Sn, dunkelrot: Se).

Die Kristalle in **4** und **5** sind auf Grund ihrer Kristallmorphologie geschichtet und verwachsen. Es können deshalb in beiden Fällen keine Rückschlüsse auf die vorliegenden Kationen gezogen werden. Dies erlaubt jedoch ein Vergleich der kürzesten Schichtabstände (Abstände der Se-Schichten) in **4** und **5** mit denen literaturbekannter **(d-HC)_{2D-reg}**-Strukturen (Tabelle 5).

Der Schichtabstand in **4** ist geringfügig kleiner als in den Verbindungen, die Imidazoliumkationen als Gegenionen enthalten, lässt aber darauf schließen dass (C₄C₁Im)⁺-Kationen gegebenenfalls zusammen mit (dabcoH)⁺-Kationen als Gegenionen vorliegen. Dabei sollte allerdings berücksichtigt werden, dass es sich lediglich um ein Strukturmodell handelt. Der Schichtabstand in **5** ist hingegen um mehr als 2 Å kleiner als der in den anderen ionothermal dargestellten Verbindungen. Dies erklärt die deutlich dunklere, dunkelrote Farbe der Kristalle. Der in **5** gefundene Schichtabstand entspricht den Abständen in den solvothermal dargestellten Verbindungen, die Ammoniumionen oder Alkalimetallkationen als Gegenionen erhalten. Dies deutet daraufhin, dass nicht IL-Kationen, sondern protonierte hda-Moleküle als Kationen vorliegen. Auf Grund der mäßigen Qualität

des Datensatzes lassen sich diese allerdings nicht lokalisieren, weshalb ihre Anzahl und damit ihr Protonierungsgrad unbekannt bleiben.

Tabelle 5. Vergleich von Verbindungen mit (d-HC)_{2D-reg}-Strukturen.

Verbindung	Farbe der Kristalle	Se–Se-Schichtabstand / Å	[Lit.]
4	orangefarben	5,244	
5	dunkelrot	3,580	
(C ₄ C ₁ C ₁ Im) ₁₆ [Sn ₂₄ Se ₅₆]	orangefarben	5,647	[110]
(C ₄ C ₁ C ₁ Im) ₄ [Sn ₆ Se ₁₄]	orangefarben	5,563	[36]
(C ₃ C ₁ C ₁ Im) ₂ [Sn ₃ Se ₇]	rot	5,701	[36]
(C ₂ C ₁ Im) ₅ [Sn ₃ Se ₇] ₂ Cl	rot	5,574	[111]
(BzC ₁ Im) ₂ [Sn ₃ Se ₇]	orangefarben	6,043	[111]
(AyC ₁ Im) ₂ [Sn ₃ Se ₇]	rot	5,911	*
[Et ₄ N] ₄ [Sn ₆ Se ₁₄]·3H ₂ O	orangefarben	4,445	[112]
(H ₃ N(CH ₂) ₈ NH ₃)[Sn ₃ Se ₇]	dunkelrot	3,368	[113]
(H ₃ N(CH ₂) ₁₀ NH ₃)[Sn ₃ Se ₇]	dunkelrot	3,626	[113]
(enH ₂)[Sn ₃ Se ₇]·0,5en	rot-braun	3,190	[40]
Cs ₂ [Sn ₃ Se ₇]	rot	3,118	[42]

* erhalten aus der Umsetzung von K₂[Sn₂Se₅] mit dmmp in (AyC₁Im)Cl bei 120 °C (vergleiche dazu Seite 102); Bz = Benzyl, Ay = Allyl.

Auch wurde der Zusatz einer weiteren Metallkomponente auf die Umsetzung von [K₄(H₂O)₄][SnSe₄] in (C₄C₁Im)[BF₄] in Gegenwart der genannten Amine untersucht. Dazu wurden Reaktionen bei 135 °C und 150 °C unter Zusatz der einwertigen Metallsalze CuBr, CuI und AgCl, der zweiwertigen Metallsalze M'Cl₂ (M' = Mn, Zn, Cd, Sn), sowie der vierwertigen Metallsalze GeCl₄ beziehungsweise SnCl₄·5H₂O sowie [M''Cl₄(thf)₂] (M'' = Ti, Zr) durchgeführt. Außerdem wurde mit K₃[BiSe₃] ein dreiwertiges Metall zugesetzt. Es wurden auch die vergleichsweise unreaktiveren Metallkomplexe [M(PPh₃)_xCl_y] (M/x/y = Zn/2/2, Cd/2/2, Cu/3/1, Ag/3/1) getestet.

Unter den getesteten Reaktionsbedingungen war es nicht möglich, Verbindungen zu erhalten, die neben Zinn noch das zusätzlich zugesetzte Metall enthalten. Im Gegenteil unterdrückte der Zusatz einer weiteren Metallverbindung oftmals die

Kristallbildung. Es konnten lediglich Kristalle von **A** oder der literaturbekannten Verbindung $(C_4C_1C_1Im)_4[Sn_6Se_{14}]$ (**B**) sowie **5** $(K_3[BiSe_3]/hda)$ erhalten werden (siehe auch Tabelle 3 auf Seite 25). Dabei erhöhte die Gegenwart LEWIS-saurer Kationen wie Mn^{2+} , Ti^{4+} oder Zr^{4+} die Ausbeute an kristallinem Produkt.

Die Kombination von $[K_4(H_2O)_4][SnSe_4]$ und $MoCl_3$ wurde getestet. Dies sollte die Möglichkeit eröffnen, durch *in-situ* Oxidation Mo^{VI} in die Zielverbindung einzubauen und damit die Ladung der Zielverbindung zu verringern. Reaktionen in Gegenwart verschiedener Amine bei Temperaturen bis 120 °C führten nur zur Bildung dunkler, bräunlich-roter oder schwarzer Feststoffe in dunklen Lösungen.

Insgesamt ist es schwierig, einen Trend zu erkennen, welche Reaktionsführung die Bildung kristalliner Produkte erlaubt. Allerdings sollte zumeist die Bildung stabilerer Nebenprodukte der Hauptgrund für die unterdrückte Kristallbildung sein. Die unterschiedliche Reaktivität von Ag^+ und Cu^+ lässt sich mit der jeweils stabilsten Oxidationsstufe erklären. Im Falle von Ag ist dies +I, sodass keine Redoxreaktionen stattfinden und die Bildung von **A** möglich ist. In der Literatur konnte am Beispiel von $(C_4C_1C_1Im)_7[AgSn_{12}Se_{28}]$ auch schon gezeigt werden, dass der Einbau von Ag^I neben Sn^{IV} möglich ist.^[36] Bei Zusatz von Cu^I beobachtete man die Bildung schwarzer oder brauner Pulver. Die Oxidation zu Cu^{II} und damit einhergehend eine Zersetzung des Stannatanions beispielsweise zu binären Tetrelseleniden wäre denkbar. In Gegenwart von $MnCl_2$, $ZnCl_2$ und $CdCl_2$ bilden sich orangefarbene, gelbe und rote Pulver. Im Falle von $CdCl_2$ führte eine Kühlung auf -78 °C zu einer Farbaufhellung. Beim Erhitzen verfärbten sich die Ampullen dunkelbraun.^[114,115] Zusammen mit den beobachteten Farben deutet diese Thermochromie auf die Bildung der entsprechenden binären Übergangsmetallselenide hin. Es kommt also ebenfalls zur Zersetzung des Stannatanions. An dieser Stelle sollte allerdings angemerkt werden, dass man ausgehend von $[Cs_4(H_2O)_3][SnSe_4]$ eine andere Reaktivität beobachten kann. Wie in der vorausgegangenen Masterarbeit gezeigt wurde, erlaubt die Umsetzung mit $MnCl_2$ in Gegenwart von *en* in $(C_4C_1Im)[BF_4]$ bei 150 °C die Bildung der Verbindung $[Mn(en-Me)_{0,5}(en)_{2,5}][Sn_3Se_7]$ mit **(d-HC)**_{2D-dis}-Anionenstruktur.^[101] Analoge Umsetzungen mit $ZnCl_2$ oder $CdCl_2$ lieferten hingegen keine kristallinen Produkte.^[116]

Es ist anzunehmen, dass der Zusatz von $(C_4C_1Im)Cl$ auch bei den Umsetzungen ausgehend von $[K_4(H_2O)_4][SnSe_4]$ mit Metallsalzen zum Erfolg führt. Dazu wurden exemplarisch zwei Testreihen bei 150 °C unter Variation des Mischungsverhältnisses der verwendeten ILs $(C_4C_1C_1Im)[BF_4]$ und $(C_4C_1C_1Im)Cl$ (Summe: 500 mg) für die Umsetzung von $[K_4(H_2O)_4][SnSe_4]$ mit $MnCl_2$ in Gegenwart von *dmmp* und *en* durchgeführt. Für beide Amine konnte **B** erhalten werden. In Gegenwart von *en* konnte dabei keine Abhängigkeit vom Cl^- -Gehalt beobachtet werden, in Gegenwart von *dmmp* entstanden die Kristalle nur bei einer Menge von 150 bis 250 mg $(C_4C_1C_1Im)Cl$. Es entstand also eine andere Verbindung als bei Verwendung von $(C_4C_1Im)[BF_4]$. Auch konnte beobachtet werden, dass der Zusatz von 18-Krone-6 zur Erhöhung der Löslichkeit von $MnCl_2$ durch Komplexbildung zwar keinen Einfluss darauf hatte, welche Verbindung sich bildete, dass die Kristallgröße jedoch deutlich zunahm.

Der Zusatz der eingangs genannten Phosphinkomplexe zu $[K_4(H_2O)_4][SnSe_4]$ wurde in einer 1:1-Mischung von $(C_4C_1C_1Im)[BF_4]$ und $(C_4C_1C_1Im)Cl$ bei 120 °C getestet. Dies führte allerdings auch hier nicht zum Einbau der Metalle in die Zielverbindung. Es konnten nach erfolgter Ionothermalreaktion abermals nur Pulver beobachtet werden. Dabei handelte es sich meist um eine Mischung gelber, schwarzer und weißer Pulver. Im Vergleich zu den zuvor genannten Reaktionen lag allerdings verhältnismäßig wenig Feststoff vor.

Nicht nur das zugesetzte Amin kann einen strukturdirigierenden Effekt haben, wie am Beispiel von *hda* oder *dabco* gezeigt werden konnte, sondern auch die IL selber kann strukturbestimmend sein: In (C_4C_1Im) -basierten ILs war **A** das dominierende Strukturmotiv. Die Umsetzung von $[K_4(H_2O)_4][SnSe_4]$ mit $[TiCl_4(thf)_2]$ in Gegenwart von *en* bei 120 °C in $(BzC_1Im)[BF_4]$ (*Bz* = Benzyl) lieferte orangefarbene Plättchen von $(BzC_1Im)_2[Sn_3Se_7]$ (**C**).^[111] Der sperrige Benzylrest am Imidazoliumkation unterdrückt die Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerks. Stattdessen liegt eine **(d-HC)_{2D-reg}**-Struktur vor, zwischen denen sich die $(BzC_1Im)^+$ -Kationen anordnen können. Die Sn-Atome liegen dabei in der {202}-Ebenenschar im Abstand von 9,806 Å. Die einzelnen Schichten sind gegeneinander verschoben angeordnet in einer *ABA*-Stapelung. Der Se–Se-Abstand zwischen zwei Schichten beträgt dann 5,929 Å (vergleiche dazu auch Tabelle 5). In der asymmetrischen Einheit sind zwei Kationen enthalten. Wie man in einer Projektion parallel zu den

Schichten in Abbildung 12 erkennen kann, ordnet sich eines der Kationen so an, dass der Benzylrest parallel zu den Anionenschichten oberhalb und unterhalb der Fenster liegt. Insgesamt ergeben sich Kanäle in den Schichten entlang der Raumdiagonalen (111), in denen sich die Kationen anordnen.

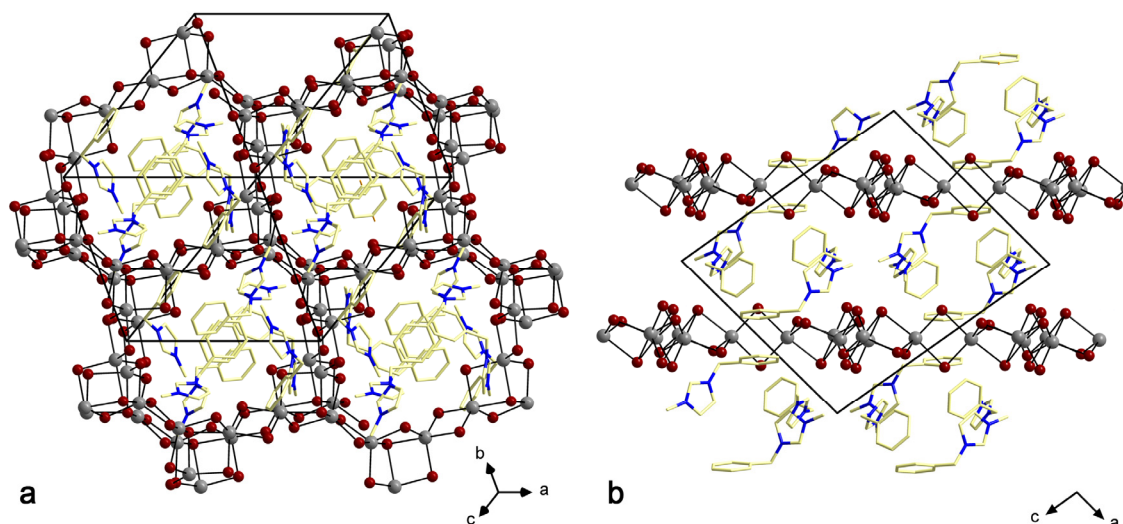


Abbildung 12. a) Darstellung der die Schichten durchdringenden Kanäle in **C** entlang (111), die durch die Kationen gefüllt sind. b) Projektion parallel zu den Schichten entlang *b* (grau: Sn, dunkelrot: Se, blau: N, hellgelb: C).

3.1.3 Übertragung auf andere Metallate

Die unter 3.1.2 erläuterten Umsetzungen ausgehend von $[\text{SnSe}_4]^{4-}$ wurden auch auf das $[\text{SnS}_4]^{4-}$ -Anion übertragen. Hierbei wurde untersucht, ob der Wassergehalt der Verbindungen Einfluss auf das sich bildende Produkt hat. Als Edukt kam $[\text{Na}_4(\text{H}_2\text{O})_x][\text{SnS}_4]$ ($x = 1,5; 14$) zum Einsatz. Die durchgeführten Reaktionen sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Durch die unter diesen Reaktionsbedingungen durchgeführten Umsetzungen konnten keine einkristallinen Verbindungen mit ternären Anionen erhalten werden. Umsetzungen mit Cu^{I} - oder Ag^{I} -Salzen lieferten zumeist rotbraune bis schwarze Feststoffe, bei denen es sich um die Oxide Cu_2O (rotbraun) oder Ag_2O (braun) oder die Sulfide Cu_2S (schwarz) oder Ag_2S (schwarz) handeln könnte.

Tabelle 6. Reaktionen ausgehend von $[\text{Na}_4(\text{H}_2\text{O})_x][\text{SnS}_4]$ ($x = 1,5; 14$) mit anderen Metallverbindungen. Alle Reaktionen wurden in $(\text{C}_4\text{C}_{10}\text{Im})[\text{BF}_4]$ durchgeführt. Es wurden jeweils 20 mg $[\text{Na}_4(\text{H}_2\text{O})_x][\text{SnS}_4]$ ($x = 1,5; 14$) mit 10 mg der Metallverbindung umgesetzt. Legende: ●: Pulver in der Farbe des Symbols, ✧: Kristalle in der Farbe des Symbols.

Metallverbindung	T / °C	ohne Amin	dmmp	en	hda	dabco
CuBr	100/135	●/●	●/●	●/●	●/●	●/●
CuI	100/135	●/●	●/●	●●/●	●/●	●●/●
AgCl	100/135	●●/○●	●●/○●	●/○●	○●/○●	○●●/○●●
MnCl ₂	100/135	○●/●	○●/●	○●/○●	○●/●	○●/○●
ZnCl ₂	100/135	○/○	○●/○	○●/○	○/○	○/○
CdCl ₂	100/135	○●/○	○/○	○/○	○✧/○	○/○
GeCl ₄	100/135	○/✧ [#]	○/●	○/○	○/●	○/●
$[\text{TiCl}_4(\text{thf})_2]$	100/135	●○/●○	○●/○●	●✧/○✧ [§]	✧/○	○✧/○
$[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$	100/135	○●/○	○/○	○●✧ [†] /○	✧ [‡] /✧ [§]	●○/○

[#] $a/b/c = 4,6/4,6/6,8 \text{ \AA}$, $\alpha/\beta/\gamma = 90/91/90^\circ$. [§] $a/b/c = 8,3/8,3/20,7 \text{ \AA}$, $\alpha/\beta/\gamma = 96/96/118^\circ$. [†] farblose kristalline Nadeln von $(\text{enH}_2)(\text{enH})_2[\text{Sn}_2\text{S}_6]$.^[117] [‡] Rautenförmige Plättchen von $(\text{hdaH}_2)[\text{Sn}_2\text{S}_6]$. [§] $a/b/c = 8,6/14,3/40,6 \text{ \AA}$, $\alpha/\beta/\gamma = 90/90/90^\circ$.

Der Zusatz der Chloride von Mn^{II} , Zn^{II} oder Cd^{II} führte zur Bildung vergleichsweise heller Pulver (farblos, hellgelb, orange), bei denen es sich vermutlich ebenfalls um die entsprechenden binären Oxide oder Sulfide handelt. Der Zusatz von GeCl_4 , $[\text{TiCl}_4(\text{thf})_2]$ und $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$ lieferte grau-schwarze oder farblose Pulver. Dabei könnte es sich beispielsweise um GeO_2 , SnO_2 , oder GeS_2 (alle farblos) handeln. Ebenfalls wäre die Bildung der Elemente (grau) denkbar. TiO_2 ist farblos, Ti_2O_3 und Ti_2S_3 sind schwarz, ZrO_2 ist ebenfalls farblos. Gelegentlich konnten Kristalle isoliert werden, die das Dimer $[\text{Sn}_2\text{S}_6]^{4-}$ beispielsweise mit Ethylendiamonium- oder Hexamethyldiamoniumionen unterschiedlicher Protonierungsgrade als Gegenionen enthalten. Diese sind schon in der Literatur bekannt, weshalb darauf an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden soll.

Die Übertragung auf das höhere Homologe $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_{0,5}][\text{SnTe}_4]$ waren ebenfalls nicht erfolgreich. Es wurden Reaktionen bei 120 °C und 150 °C durchgeführt (Tabelle 7).

Tabelle 7. Reaktionen ausgehend von Telluridometallaten mit anderen Metallverbindungen. Dabei wurden die weiß hinterlegten Reaktionen in den reinen $(C_4(C_1)C_1Im)[BF_4]$ ILs durchgeführt, die in den grau hinterlegten Feldern in Mischungen aus $(C_4C_1C_1Im)[BF_4]$ und $(C_4C_1C_1Im)Cl$. Die Eduktverhältnisse variieren, Details sind im Arbeitskreis hinterlegt. Legende: ●: Pulver in der Farbe des Symbols, ❖: Kristalle in der Farbe des Symbols.

Edukte	T / °C	ohne Amin	dmmp	en	hda	dabco
$[K_4(H_2O)_{0,5}][SnTe_4]$	120/150	○/○	●/○	○●/○●	●/○	○/○
$[K_4(H_2O)_{0,5}][SnTe_4]$ / $MnCl_2$	120/150	●/●	●/●	●/●	●/●	●●/●●
$KInTe_2$	150	●	●	●	–	–
$KInTe_2$	180	●●❖*	●●❖	●●●	–	–
$[K_5(H_2O)_5][InTe_4]$	170	●	●	●	–	●
$[K_5(H_2O)_5][InTe_4]$ / $[NH_4]_2[MoS_4]$	120	●	●	●	–	●
$K_3[BiSe_3]$	150	●	●	●	●	●
$K_3[BiSe_3]$ / $SnCl_4 \cdot 5H_2O$	150	●	●	●	●	●
$K_3[BiSe_3]$ / $InCl_3$	120	●	●●●	●●		
$K_3[BiSe_3]$ / $SnCl_4 \cdot 5H_2O$	120	●○	●○	●B6		

* Rekristallisation $KInTe_2$.

Ähnliche Reaktionen von Telluridomerkuraten, die von CARSTEN DONSBACH durchgeführt wurden, lassen darauf schließen, dass diese Reaktionstemperaturen zu hoch gewählt waren. Diese Beobachtung passt sich in den Trend ein, wonach die Reaktionstemperatur bekannter Chalkogenidometallate in der Gruppe von oben nach unten abnimmt: Die Synthese von Thiometallaten gelang bei 160 °C bis 180 °C, die von Selenidometallaten bei 120 °C bis 150 °C und die von Telluridometallaten bei 60 °C bis 100 °C.^[26,47,118]

Da es ausgehend von Metallaten der Gruppe 14 in Umsetzungen mit Salzen mit dreiwertigen Metallionen nicht gelang, ternäre Anionen zu erhalten, wurde ebenfalls der umgekehrte Weg gewählt, der bei den $[M^{III}E_x]^{q-}$ -Anionen startete.

Es wurden Testreaktionen ausgehend von KInTe_2 , $[\text{K}_5(\text{H}_2\text{O})_5][\text{InTe}_4]$ sowie $\text{K}_3[\text{BiSe}_3]$ durchgeführt (Tabelle 7).^[119–121] Dazu wurden $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, aber auch Verbindungen von Metallen in höheren Oxidationsstufen wie beispielsweise das Metallat $[\text{NH}_4]_2[\text{MoS}_4]$ zur Reaktion gebracht, um die Ladung des möglicherweise entstehenden Netzwerkes zu senken. Allerdings konnten auch auf diesem Wege keine neuen Verbindungen erhalten werden. Es konnten Farbänderungen beobachtet werden. So bildeten sich bei Einsatz des gelben $[\text{K}_5(\text{H}_2\text{O})_5][\text{InTe}_4]$ dunkle Feststoffe in dunkler Lösung.

Darstellung und Kristallstruktur von $(\text{enH}_2)(\text{enH})_2[\text{Sn}_2\text{Se}_6] \cdot 0,67\text{en}$ (**6**)

Die Umsetzung von $\text{K}_3[\text{BiSe}_3]$ mit $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in Gegenwart von *en* in $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$ für vier Tage bei 120 °C führte ebenfalls zur Ausbildung eines schwarzen Pulvers neben orangefarbenen, blockförmigen Kristallen der literaturbekannten Verbindung **B** und gelben, stäbchenförmigen Kristallen von $(\text{enH}_2)(\text{enH})_2[\text{Sn}_2\text{Se}_6] \cdot 0,67\text{en}$ (**6**).^[36] Das Selenidobismutat wurde also durch die Anwesenheit von Sn^{IV} zumindest partiell zersetzt und es kam zur Ausbildung verschiedener Selenidostannat-Verbindungen. Verbindung **6** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit drei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Eine Übersicht über die kristallografischen Daten gibt Tabelle 8.

Tabelle 8. Kristallografische Daten von **6**.

6	
Raumgruppe	$P\bar{1}$
$a, b, c / \text{\AA}$	6,606(4), 10,997(7), 26,827(2)
$\alpha, \beta, \gamma / ^\circ$	80,2(5), 83,5(5), 75,6(5)
$V / \text{\AA}^3$	1 855,0(2)
Z	3

Bei dem Anion in Verbindung **6** handelt es sich um eine $[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{4-}$ -Einheit aus zwei kantenverknüpften Tetraedern. Wie in Abbildung 13 in einer Projektion der Elementarzelle entlang der kristallografischen *b*-Achse gezeigt, liegen drei verschiedene *en*-Moleküle mit unterschiedlichen Protonierungsgraden vor. Dabei wurde die Position der H-Atome so berechnet, dass sich sinnvolle

Wasserstoffbrückenbindungen ergeben. In der asymmetrischen Einheit liegen eineinhalb Anionen vor. Entsprechend liegen in der asymmetrischen Einheit eineinhalb zweifach protonierte $(enH_2)^{2+}$ -Kationen vor. Eines verbrückt drei Anionen über $Se\cdots H$ -Brücken miteinander. Das verbleibende halbe $(enH_2)^{2+}$ -Kation ist Teil einer über $N\cdots H$ -Brücken aggregierten Kette und verknüpft so zwei kristallografisch identische $(enH)^+$ -Kationen miteinander. Zusätzlich zu diesem $(enH)^+$ -Kation gibt es zwei $(enH)^+$ -Kationen, die über $N\cdots H$ -Brücken zu Ringen aggregiert sind. Außerdem liegt in der asymmetrischen Einheit ein neutrales *en*-Molekül vor.

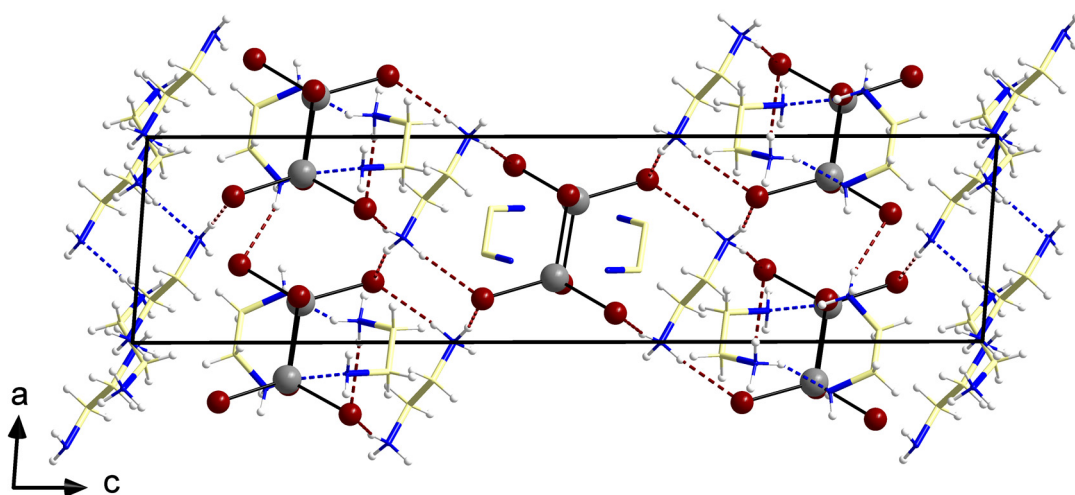


Abbildung 13. Elementarzelle von **6** in einer Projektion entlang *b* mit $Se\cdots H$ - (rot) und $N\cdots H$ -Wasserstoffbrückenbindungen (grau: Sn, dunkelrot: Se, blau: N, hellgelb: C, weiß: H).

In der Literatur sind bereits Salze von $[Sn_2Se_6]^{4-}$ -Anionen mit Ethylendiamoniumionen unterschiedlichen Protonierungsgrades als Gegenionen bekannt: $(enH)_4[Sn_2Se_6]$,^[122] $(enH)_4[Sn_2Se_6]\cdot en$,^[28] $(enH_2)_2[Sn_2Se_6]\cdot en$,^[40] und $(enH_2)(enH)_2[Sn_2Se_6]$.^[123] Verbindung **6** vervollständigt diese Reihe und unterscheidet sich von letztgenannter Verbindung zusätzlich durch das Vorliegen von *en* als Kristallsolvens.

3.2 Untersuchungen zur Bildung des Zeoball-Clusteranions

Kapitel 3.2 führt weitere Untersuchungen zur Bildung des Zeoball-Clusteranions auf. Die Reaktionen sind in Tabelle 9 aufgeführt.

Dabei wurde erstmals der Einfluss der Reinheit der IL deutlich, was an Hand der ILs (C₄(C₁)C₁Im)X (X = [BF₄], Cl) genauer untersucht wurde. Anschließend wurde der Einfluss der Art des Imidazoliumkations genauer untersucht (Kapitel 3.2.1).

Kapitel 3.2.2 untersucht den Einfluss des Zusatzes anderer oder weiterer Auxiliare. Dies beinhaltet die Verwendung anderer Amine oder Ammoniumsalze wie auch Komplexierungsreagenzien oder Verbindungen mit Polykationen.

Kapitel 3.2.3 beleuchtet die Gemeinsamkeiten und Unterschiede der erhaltenen Zeoball-Salze.

Das Zeoball-Salz **7** wurde außerdem als Edukt in Ionothermalreaktionen verwendet. Dies wird in Kapitel 3.2.4 beschrieben.

Tabelle 9. Übersicht der in Kapitel 3.2 durchgeführten Reaktionen mit Zielverbindungen und Reaktionsbedingungen. Alle Reaktionen wurden ausgehend von $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]$ (Ausnahme: **21** ausgehend von $[\text{Cs}_4(\text{H}_2\text{O})_x][\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]$) durchgeführt, welches mit der in Spalte 5 genannten Sn-Verbindung umgesetzt wurde. Dabei erfolgte die Umsetzung, sofern nicht anders angegeben, mit einem Eduktverhältnis von 1:2,6. Ist ein Verhältnis anders angegeben, handelt es sich um das Verhältnis der Sn-Verbindung zu $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]$ (n/m/X bezieht sich auf $(\text{C}_n\text{C}_m\text{C}_1\text{Im})\text{X}$, \blacklozenge : Oktaeder, \blacklozenge : hexagonales Prisma, \blacksquare : Blöcke, \bullet : hexagonales Plättchen, \blacktriangle : Plättchen, ▬ : Stäbe, \bullet : Pulver in der Farbe des Symbols).

Verbindung	n/m/X in IL1	n/m/X in IL2	$m_{\text{IL1}}:m_{\text{IL2}}$	Sn-Verbindung	Auxiliar	Zusatz	T / °C	Kapitel
7 (\blacklozenge)	4/1/ $[\text{BF}_4]$	4/1/Cl	1:1	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	dmmp	–	120	3.2.1
8 (\blacklozenge)	4/0/ $[\text{BF}_4]$	4/0/Cl	1:1	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	dmmp	–	120	3.2.1
9 (\blacksquare)	4/0/ $[\text{BF}_4]$	4/0/Cl	1:9	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	dmmp	–	120	3.2.1
D (\blacklozenge)	4/0/ $[\text{BF}_4]$	–	–	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	dmmp	KCl	120	3.2.1
7 (\blacklozenge)	4/1/ $[\text{BF}_4]$	4/1/Cl	1:1	$\text{K}_2\text{SnCl}_6 + \text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	dmmp	–	120	3.2.1
7 (\blacklozenge)	4/1/ $[\text{BF}_4]$	4/1/Cl	1:1	$(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_2[\text{SnCl}_6]$	dmmp	–	120	3.2.1
7 (\blacklozenge)	4/1/ $[\text{BF}_4]$	4/1/Cl	1:1	$(\text{C}_6\text{C}_1\text{Im})_2[\text{SnBr}_6]$	dmmp	–	120	3.2.1
E (\blacklozenge)	4/1/ $[\text{BF}_4]$	4/1/Cl	9:1	$\text{K}_2[\text{Sn}_2\text{Se}_5]$ (1:1, 1:2, 2:1)	dmmp	–	150	3.2.1
10 (\blacksquare)	4/1/ $[\text{BF}_4]$	4/1/Cl	9:1	$\text{K}_2[\text{Sn}_2\text{Se}_5]$ (1:2, 2:1)	–	–	150	3.2.1

Fortsetzung Tabelle 9.

Verbindung	n/m/X in IL1	n/m/X in IL2	m _{IL1} :m _{IL2}	Sn-Verbindung	Auxiliar	Zusatz	T / °C	Kapitel
F (▲)	4/1/[BF ₄]	4/1/Cl	1:1	K ₂ [Sn ₂ Se ₅] (3:1)	dmmp	–	150	3.2.1
11 (◆), 12 (■)	6/0/[BF ₄]	6/0/Cl	1:1	SnCl ₄ ·5H ₂ O	dmmp	–	120	3.2.1
13 (◆)	8/0/[BF ₄]	8/0/Cl	1:1	SnCl ₄ ·5H ₂ O	dmmp	–	120	3.2.1
14 (◆)	2/1/[BF ₄]	2/0/Cl	1:1	SnCl ₄ ·5H ₂ O	dmmp	–	120	3.2.1
15 (◆), 16 (◇)	10/0/[BF ₄]	–	–	SnCl ₄ ·5H ₂ O	dmmp	KCl	120	3.2.1
7 (◆+●)	4/1/[BF ₄]	4/1/Cl	1:1	SnCl ₄ ·5H ₂ O	dabco	–	120	3.2.2
7 (◆+●)	4/1/[BF ₄]	4/1/Cl	1:1	SnCl ₄ ·5H ₂ O	py	–	120	3.2.2
7 (◆), B (■+●)	4/1/[BF ₄]	4/1/Cl	1:1	SnCl ₄ ·5H ₂ O	tmdp	–	120	3.2.2
B (■+●)	4/1/[BF ₄]	4/1/Cl	1:1	SnCl ₄ ·5H ₂ O	tepa	–	120	3.2.2
B (■+●)	4/1/[BF ₄]	4/1/Cl	1:1	SnCl ₄ ·5H ₂ O	aep	–	120	3.2.2
17 (■+●+●)	4/1/[BF ₄]	4/1/Cl	1:1	SnCl ₄ ·5H ₂ O	hda	–	120	3.2.2

Fortsetzung Tabelle 9.

Verbindung	n/m/X in IL1	n/m/X in IL2	m _{IL1} :m _{IL2}	Sn-Verbindung	Auxiliar	Zusatz	T / °C	Kapitel
7 (♦+●○)	4/1/[BF ₄]	4/1/Cl	1:1	SnCl ₄ ·5H ₂ O	dmmp	[NMe ₄]Y (Y = Cl, I)	120/150	3.2.2
7 (♦+●○)	4/1/[BF ₄]	4/1/Cl	1:1	SnCl ₄ ·5H ₂ O	dmmp	[NBu ₄]Cl	120/150	3.2.2
7 (♦+●○)	4/1/[BF ₄]	4/1/Cl	1:1	SnCl ₄ ·5H ₂ O	dmmp	[NOct ₄]Br	120/150	3.2.2
7 (♦+●○)	4/1/[BF ₄]	4/1/Cl	1:1	SnCl ₄ ·5H ₂ O	dmmp	[NBzBu ₃]Cl	120/150	3.2.2
7 (♦+●○)	4/1/[BF ₄]	4/1/Cl	1:1	SnCl ₄ ·5H ₂ O	dmmp	[NCtMe ₃]Br	120/150	3.2.2
18 (♦+●○)	4/1/[BF ₄]	4/1/Cl	1:1	SnCl ₄ ·5H ₂ O	dmmp	[NMe ₄]Br	120/150	3.2.2
19 (▲)	4/1/[BF ₄]	4/1/Br	7:3	SnCl ₄ ·5H ₂ O	dmmp	–	120	3.2.2
19 (▲)	4/1/[BF ₄]	4/1/I	7:3	SnCl ₄ ·5H ₂ O	dmmp	–	120	3.2.2
20 (//), 7 (♦)	4/1/[BF ₄]	4/1/Cl	1:1	SnCl ₄ ·5H ₂ O	dmmp	Diam	120	3.2.2
20 (//),	4/1/[BF ₄]	4/1/Cl	1:1	SnCl ₄ ·5H ₂ O	dmmp	18-Krone-6	120	3.2.2
21 (□)	4/1/[BF ₄]	4/1/Cl	1:1	SnCl ₄ ·5H ₂ O	dmmp	[Pt@Bi ₁₀]- [(AlBr ₄) ₄]	120	3.2.2

3.2.1 Der Einfluss der Reinheit der IL auf die Produktbildung

Am Beispiel des Zeoball-Anions $[\text{Ge}_{24}\text{Sn}_{36}\text{Se}_{132}]^{24-}$ wurde der Einfluss der Natur der ILs auf die Produktbildung deutlich. Erstmals im Jahre 2012 dargestellt und analysiert gelang die Reproduktion dieses sphärischen Polyanions, dessen Molekülstruktur bereits in der Einleitung vorgestellt wurde, über mehrere Jahre nicht mehr.^[97] Während die Kristallausbeute abnahm, nahm die Menge an nicht näher identifizierten Nebenprodukten zu. Auch eine Variation der verschiedenen Reaktionsparameter, wie Reaktionstemperatur und -dauer, der verwendeten Menge an ILs, Natur und Menge des zugesetzten Amins, oder auch Kontamination mit Wasser oder Luft führten nicht zum Erfolg.

Schließlich lag die Vermutung nahe, dass ältere Chargen der verwendeten ILs $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_{1\text{Im}})[\text{BF}_4]$ beziehungsweise $(\text{C}_4\text{C}_{1\text{Im}})[\text{BF}_4]$ eine geringere Reinheit besaßen, hauptsächlich in Form eines signifikanten Cl^- -Gehaltes. Dieser stammt von der Metathese-Reaktion aus dem entsprechenden Halogenidsalz. Heutzutage sind diese Verunreinigungen durch Verbesserungen in der Synthese der ILs zurückgegangen.^[75,124]

Um diese Vermutung zu bestätigen, wurden systematisch Cl^- -Verbindungen zur Reaktionsmischung hinzugegeben, wobei sowohl die Verbindung selbst, als auch ihre Menge variiert wurden. Dadurch konnte sowohl die Menge an kristallinem Produkt verbessert, als auch neue Varianten des Zeoball-Salzes erhalten werden, die mittels Einkristallstrukturanalyse untersucht wurden. Um den Einfluss des Cl^- -Ions zu bestätigen und weiter zu untersuchen, wurden außerdem NMR-Untersuchungen der Präkursorverbindungen, der Reaktionsmischung und des Produktmaterials in Kooperation mit SIVATHMEEHAN YOGENDRA und JAN. J. WEIGAND (TU Dresden) durchgeführt. Bei den Untersuchungen wurde die Menge der Reaktanden $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]$ (56 mg), $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (40 mg) und dmmp (50 μL) konstant gehalten, während das Verhältnis der verwendeten ILs $(\text{C}_4(\text{C}_1)\text{C}_{1\text{Im}})[\text{BF}_4]$ und $(\text{C}_4(\text{C}_1)\text{C}_{1\text{Im}})\text{Cl}$ stufenweise variiert wurde. Die Reaktionsreihen wurden bei 120 °C und 150 °C durchgeführt. In beiden Fällen bildeten sich Kristalle der Zielverbindung. Im Gegensatz zur in der Literatur publizierten Synthesevorschrift bei 150 °C konnten bei 120 °C höhere Ausbeuten erzielt werden. Abbildung 14 zeigt die Ampullen nach erfolgter ionothermaler

Reaktion in IL-Mischungen mit $(C_4C_1Im)^+$ -Gegenionen (oberes Bild), beziehungsweise $(C_4C_1C_1Im)^+$ -Gegenionen (unteres Bild) bei 120 °C und fasst die Beobachtungen zusammen.

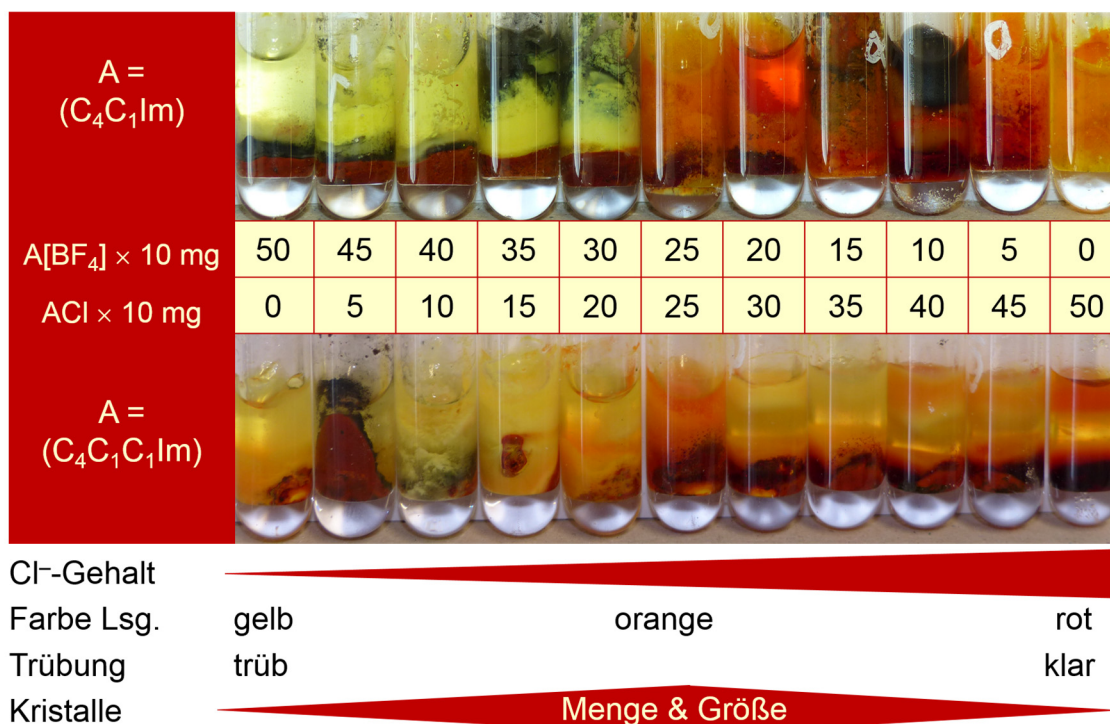


Abbildung 14. Variation des $[BF_4]^-:Cl^-$ -Verhältnisses bei der Synthese von $(C_4C_1Im)_{24}[Ge_{24}Sn_{36}Se_{132}]$ in $(C_4C_1Im)X$ (oberes Foto) oder $(C_4C_1C_1Im)_{24}[Ge_{24}Sn_{36}Se_{132}]$ in $(C_4C_1C_1Im)X$ (unteres Foto) mit $X = [BF_4], Cl$. Von links nach rechts nimmt die Menge an $(C_4(C_1)C_1Im)Cl$ ($(C_4(C_1)C_1Im)[BF_4]$) in 50 mg Schritten zu (ab), beginnend mit einer Menge von 500 mg $(C_4(C_1)C_1Im)[BF_4]$ und 0 mg $(C_4(C_1)C_1Im)Cl$. Bis zu einem optimalen Verhältnis der ILs von 1:1 ($[BF_4]^-:Cl^- = 1:1.3$) nimmt die Menge und Größe der Kristalle der Zielverbindung mit zunehmendem Cl^- -Gehalt zu, während größere Mengen an $(C_4(C_1)C_1Im)Cl$ wiederum die Kristallbildung unterdrücken.

Zu Beginn wurde vermutet, dass in den älteren IL-Chargen Cl^- -Ionen als Verunreinigung vorlagen und deshalb nur geringe Mengen an $(C_4(C_1)C_1Im)Cl$ zugesetzt werden müssen. Schon geringe Mengen bis zu 50 mg $(C_4(C_1)C_1Im)Cl$ (15%) begünstigten tatsächlich die Bildung weniger, sehr kleiner roter Kristalle neben einer größeren Menge eines nicht näher untersuchten gelben Nebenprodukts und Zinn(IV)selenid als schwarzem Pulver (vergleiche Abbildung A9 im Anhang). Bei weiterer Erhöhung der Menge an $(C_4(C_1)C_1Im)Cl$ wuchsen Größe, Qualität und Menge der entstandenen Kristalle bis zu einem optimalen Mischungsverhältnis von 250 mg $(C_4(C_1)C_1Im)[BF_4]$ und 250 mg $(C_4(C_1)C_1Im)Cl$

(entspricht einem $[\text{BF}_4]^-:\text{Cl}^-$ Verhältnis von 1:1.3). Unter diesen Bedingungen entstanden große, dunkelrote oktaedrische Kristalle von $(\text{C}_4\text{C}_1\text{Im})_{24}[\text{Ge}_{24}\text{Sn}_{36}\text{Se}_{132}]$ (**7**) oder rote hexagonale kristalline Prismen von $(\text{C}_4\text{C}_1\text{Im})_{24}[\text{Ge}_{24}\text{Sn}_{36}\text{Se}_{132}]$ (**8**). Diese lagen in hoher Reinheit vor und es bildeten sich nur vernachlässigbare Mengen eines gelben amorphen Nebenproduktes (vergleiche Abbildung 15). Dabei waren die Ausbeuten in den ILs mit $(\text{C}_4\text{C}_1\text{Im})^+$ -Kationen besser als in denen mit $(\text{C}_4\text{C}_1\text{Im})^+$ -Kationen. Bei weiterer Erhöhung des Cl^- -Gehaltes wurde die Bildung der Kristalle unterdrückt, stattdessen wurde ein gelbes Pulver zum Hauptprodukt. Bei Verwendung eines IL-Verhältnisses von 450 mg $(\text{C}_4\text{C}_1\text{Im})\text{Cl}$ und 50 mg $(\text{C}_4\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$, gelang dennoch die Synthese von $(\text{C}_4\text{C}_1\text{Im})_{36}[\text{Ge}_{24}\text{Sn}_{36}\text{Se}_{132}]\text{Cl}_{12}$ (**9**) in Form roter kristalliner Würfel. Diese zeichnet sich durch die Co-Kristallisation von zwölf $(\text{C}_4\text{C}_1\text{Im})\text{Cl}$ -Einheiten pro Formeleinheit aus. Auf die Kristallstrukturen der genannten Verbindungen soll weiter unten eingegangen werden. Insgesamt deutete diese Untersuchungsreihe auf eine deutliche Verunreinigung älterer IL-Chargen hin. Die Ausbeute an kristallinem Produkt konnte außerdem durch Verringerung der Menge an dmmp von 50 μL auf 30 μL erhöht werden. Es sollte an dieser Stelle angemerkt werden, dass es nicht möglich war, die Verbindungen zu isolieren, da sich diese gängigen Lösungsmittel nicht unzersetzt lösen. Ein „Waschen“ mit einer Lösung von 5 g $(\text{C}_4\text{C}_1\text{Im})\text{Cl}$ in 2,5 mL entgastem Wasser ist möglich, allerdings bleiben auch dann nach Entfernen des restlichen Wassers unter Hochvakuum kleinere Mengen IL auf der Oberfläche der Kristalle zurück, die Bestimmung genauerer Ausbeuten war daher unmöglich.

Abbildung 15 zeigt Mikroskopaufnahmen der Ampullen nach erfolgter ionothermalen Umsetzung für die verschiedenen Cl^- -Gehalte. Außerdem sind Kristalle von **7** und **8** gezeigt.

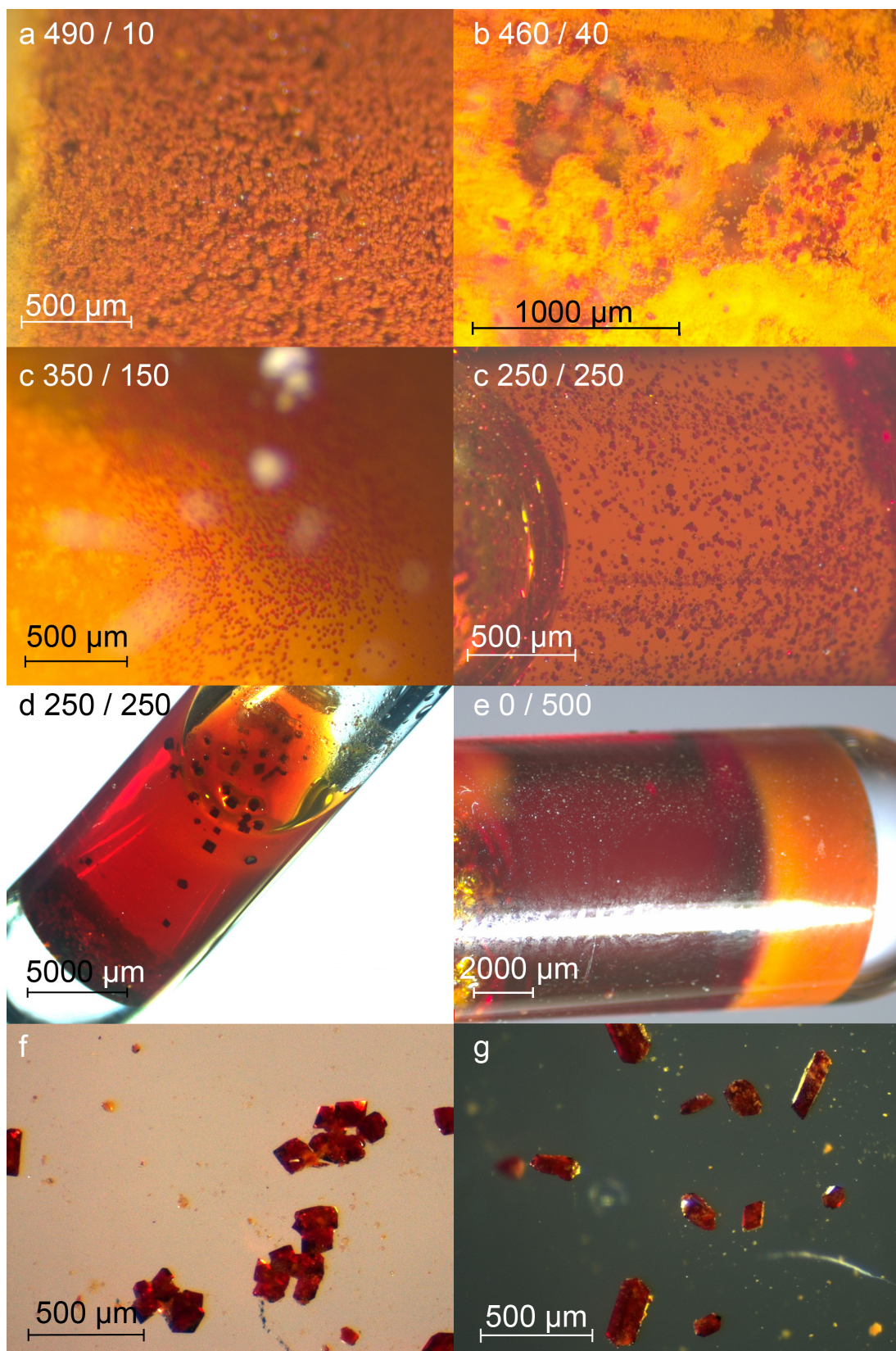


Abbildung 15. a–e) Fotos der aus der ionothermalen Umsetzung erhaltenen Produkte in der IL-Mischung mit $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})^+$ -Kationen. Man erkennt die zunehmende Kristallgröße und Kristallmenge mit zunehmendem Cl^- -Gehalt ($m((\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4])/m((\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})\text{Cl})$ in mg). f) Rote oktaedrische Kristalle von **7**. g) Rote hexagonale kristalline Prismen von **8**.

Die Synthese von **7** gelang in der 1:1-Mischung von $(C_4C_1Im)[BF_4]$ und $(C_4C_1C_1Im)Cl$ auch ausgehend von $[Li_4(H_2O)_{20}][Ge_4Se_{10}]$, $[Na_4(H_2O)_x][Ge_4Se_{10}]$ und $[Cs_4(H_2O)_x][Ge_4Se_{10}]$, allerdings mit schlechteren Ausbeuten. Ein möglicher Grund mag der unbekannte Kristallwassergehalt der Natrium- und Cäsiumsalze und die damit verbundene ungenaue Einwaage sein. Eine andere Vermutung wäre die Bildung von $A[BF_4]$ ($A = Li, Na, K, Cs$) als unlöslichem Nebenprodukt, das damit der Reaktionsmischung entzogen wird. Die Löslichkeit dieser Verbindung variiert mit unterschiedlichem Kation.

Natürlich hatte der Cl^- -Gehalt nicht nur einen Einfluss auf die Produktbildung sondern auch auf die Eigenschaften der Reaktionsmischung selber. Mit zunehmender Menge an $(C_4(C_1)C_1Im)Cl$ änderte sich die Farbe der Mischung nach der Ionothermalreaktion von gelb über orangefarben zu rot. Die bei geringem Cl^- -Gehalt trübe Lösung mit einer großen Menge an Niederschlag wurde zunehmend klarer mit nur einer kleinen Menge Niederschlag auf dem Boden der Ampulle. Außerdem nahm die Viskosität der Lösung zu, was mit den höheren Schmelzpunkten der entsprechenden ILs mit Cl^- -Anionen im Vergleich zu den ILs mit $[BF_4]^-$ -Anionen einhergeht ($(C_4(C_1)C_1Im)Cl$: 73 °C ($89,5\text{--}93,2\text{ °C}$), $(C_4(C_1)C_1Im)[BF_4]$: -71 °C (37 °C)^[125]). Dies wurde bereits in Abbildung 14 gezeigt.

Es wurden außerdem andere Cl^- -Quellen ausprobiert. Der Zusatz von NaCl zur Standardsynthese in reinem $(C_4C_1Im)[BF_4]$ erlaubte nach Rühren über Nacht die Bildung von Kristallen bereits literaturbekannter Selenidostannate wie $(C_4C_1Im)_4[Sn_9Se_{20}]$ neben gelbem, rotem, orangefarbenem und wenig schwarzem, vermutlich amorphem Pulver.^[100] Setzte man stattdessen 15–30 mg KCl zu, gelang die Synthese des Zeoball-Anions als rote oktaedrische Kristalle der literaturbekannten Verbindung $(C_4C_1Im)_{24}[Ge_{27,5}Sn_{32,5}Se_{132}]$ (**D**), allerdings in deutlich geringeren Mengen. Ein Grund für die geringere Menge mag die schlechte Löslichkeit der Alkalimetallchloride in ILs sein.^[126,127]

Es galt, die Rolle des Cl^- -Ions in der Synthese weiter zu untersuchen. Die offensichtlichste Möglichkeit ist eine LEWIS-Säure-Base-Gleichgewichtsreaktion mit $SnCl_4$, was einen Einfluss auf die Reaktivität dieser Sn^{IV} -Quelle hat. Um diese Vermutung zu unterstützen, wurden in Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis WEIGAND ¹¹⁹Sn- und ¹⁹F-NMR-Spektren von $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ in der reinen

(C₄C₁C₁Im)[BF₄] IL und der 1:1-Mischung von (C₄C₁C₁Im)[BF₄] und (C₄C₁C₁Im)Cl aufgenommen. Außerdem wurden die Reaktionslösung bei erhöhter Temperatur und das Filtrat der idealen Mischung nach erfolgter Ionothermalreaktion NMR-spektroskopisch untersucht. Die Spektren sind in Abbildung 16 gezeigt.

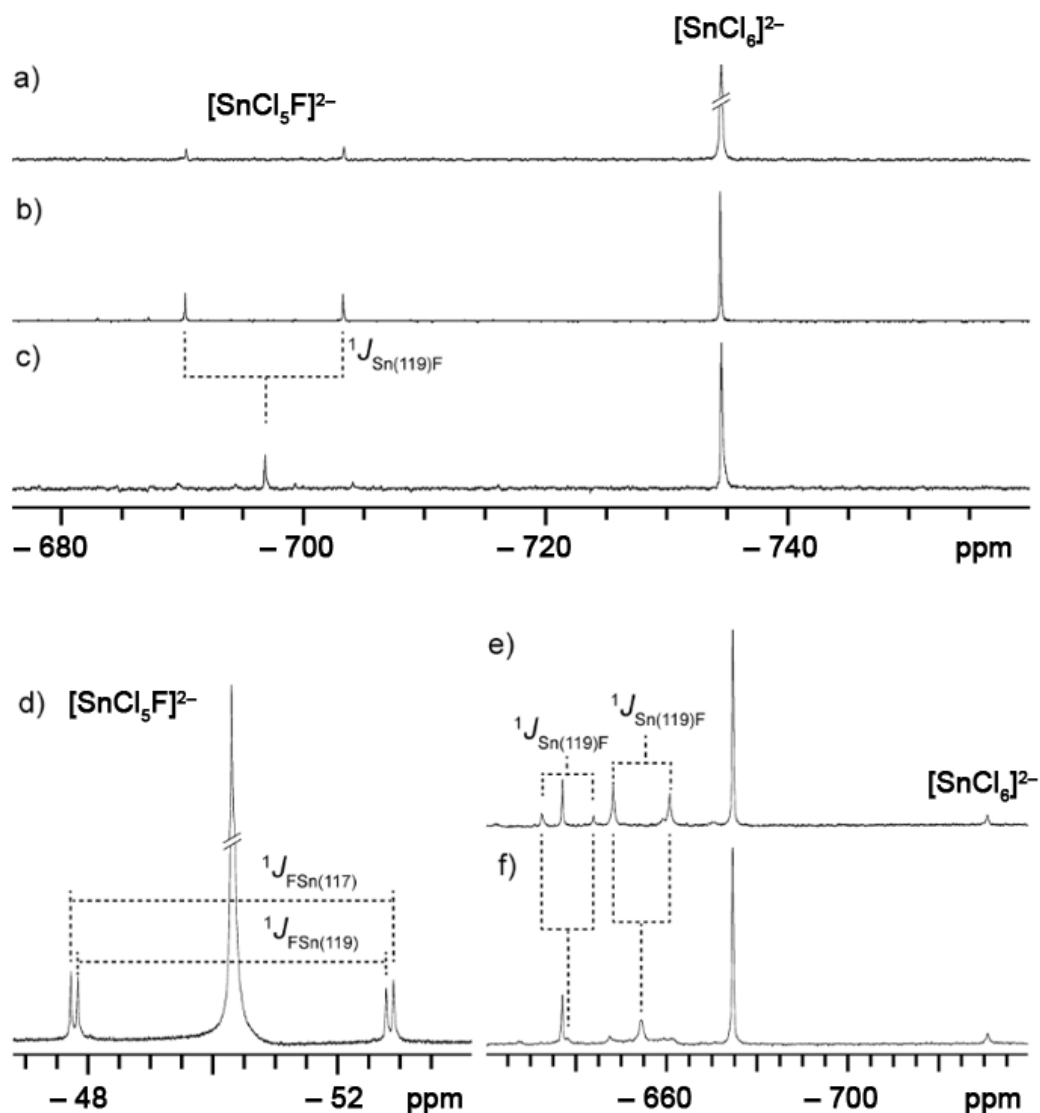


Abbildung 16. ¹¹⁹Sn- und ¹⁹F-NMR-Untersuchungen zeigen das Vorhandensein unterschiedlicher Sn^{IV}-Spezies in Lösung: a) ¹¹⁹Sn{ }-NMR-Spektrum von SnCl₄·5H₂O in einer 1:1-Mischung von (C₄C₁C₁Im)[BF₄] und (C₄C₁C₁Im)Cl (75 °C); b) ¹¹⁹Sn{ }-NMR-Spektrum, c) ¹¹⁹Sn{¹⁹F}-NMR-Spektrum und d) ¹⁹F{ }-NMR-Spektrum des Filtrates der Reaktionslösung von SnCl₄·5H₂O und [K₄(H₂O)₃][Ge₄Se₁₀] in einer 1:1-Mischung von (C₄C₁C₁Im)[BF₄] und (C₄C₁C₁Im)Cl; e) ¹¹⁹Sn{ }-NMR-Spektrum und f) ¹¹⁹Sn{¹⁹F}-NMR-Spektrum von SnCl₄·5H₂O in (C₄C₁C₁Im)[BF₄].

Nach Erhitzen von SnCl₄·5H₂O in einer 1:1-Mischung von (C₄C₁C₁Im)[BF₄] und (C₄C₁C₁Im)Cl auf 120 °C zeigten die ¹¹⁹Sn{ }- und ¹¹⁹Sn{¹⁹F}-NMR-Spektren, dass

$[\text{SnCl}_6]^{2-}$ die Hauptspezies ist, begleitet von kleineren Mengen $[\text{SnCl}_5\text{F}]^{2-}$ mit der typischen Verschiebung und Sn–F-Kopplung ($\delta([\text{SnCl}_6]^{2-}) = -734$ ppm, $\delta([\text{SnCl}_5\text{F}]^{2-}) = -696$ ppm, $^1J_{(\text{SnF})} = 2430$ Hz).^[128] Das Verhältnis zwischen $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ und $[\text{SnCl}_5\text{F}]^{2-}$ (bestimmt durch $^{119}\text{Sn}\{\}$ -NMR-Spektroskopie, Abbildung 16a) beträgt 98:2. Dies zeigt, dass auch das $[\text{BF}_4]^-$ -Anion der IL unter den genannten Bedingungen zur Reaktion beiträgt, indem es als F^- -Quelle fungiert. Es konnten verschiedene Sn-Komplexe, die F^- -Ionen enthalten, NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden, wenn $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in reinem $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$ auf 120°C erhitzt wurde ($\delta = -638$ ppm, $^1J_{\text{Sn}(^{119}\text{F})} = 2109$ Hz, $\delta = -654$ ppm, $^1J_{\text{Sn}(^{119}\text{F})} = 2326$ Hz, Abbildung 16e und f). Vergleicht man die Bindungsenergien der Sn–Cl- (350 kJ/mol), Sn–F- (476 kJ/mol) und Sn–Se-Bindung (401 kJ/mol), erkennt man, dass eine Sn–Se-Bindung stärker als eine Sn–Cl- aber schwächer als eine Sn–F-Bindung ist.^[129] Daher ist die Bildung des Zeoball-Anions in $(\text{C}_4(\text{C}_1)\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$ unterdrückt und in der IL-Mischung möglich.

Es lag auf Grund der zuvor geschilderten Beobachtungen zunächst die Vermutung nahe, dass $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ *in-situ* durch Reaktion von $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ mit dem Cl^- -Anion der IL gebildet wird und die eigentliche reaktive Spezies ist. Reaktionen von $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]$ mit $\text{K}_2[\text{SnCl}_6]$ führen ebenfalls zur Bildung des Zeoball-Salzes, allerdings in schlechteren Ausbeuten. Auch durch Einsatz von $\text{K}_2[\text{SnCl}_6]$ und $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in verschiedenen Verhältnissen konnte keine Verbesserung hinsichtlich der kristallinen Ausbeute erzielt werden. Es lag hauptsächlich orangefarbenes Pulver neben nur wenigen Kristallen in Form roter kristalliner Oktaeder vor. Außerdem wurde versucht, die Sn^{IV} -Quelle direkt mit der IL einzuführen. Hierfür wurde $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_2[\text{SnCl}_6]$ durch Reaktion von einem Äquivalent wasserfreiem SnCl_4 mit zwei Äquivalenten $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})\text{Cl}$ bei erhöhter Temperatur hergestellt. Alternativ kam $(\text{C}_6\text{C}_1\text{Im})_2[\text{SnBr}_6]$ zum Einsatz, welches von BENEDIKT BURGENMEISTER aus dem Arbeitskreis von INGO KROSSING (Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg) zur Verfügung gestellt wurde. Die Bildung des Zeoball-Salzes **7** gelang auch hier aus der 1:1-IL-Mischung. Auch hier waren die Ausbeuten schlechter als bei Verwendung von $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ als Sn^{IV} -Quelle. Dies kann durch eine weitere Beobachtung aus den NMR-Experimenten erklärt werden. $^{119}\text{Sn}\{\}$ -, $^{119}\text{Sn}\{^{19}\text{F}\}$ - und $^{19}\text{F}\{\}$ -NMR-Untersuchungen eines Filtrates der

Reaktionsmischung nach der Ionothermalreaktion zeigten, dass sich ein Gleichgewicht zwischen zwei verschiedenen Sn^{IV} -Spezies in Lösung ausbildet, dominiert von $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ neben $[\text{SnCl}_5\text{F}]^{2-}$ (Verhältnis $[\text{SnCl}_6]^{2-}:[\text{SnCl}_5\text{F}]^{2-} = 70:30$, Abbildung 16b, c, d). Da im NMR-Spektrum kein freies SnCl_4 zu detektieren war, ist anzunehmen, dass dieses direkt weiter reagiert und Überschüsse als Stannat-Komplexanionen gebunden werden. Freies SnCl_4 wird allerdings zur Produktbildung benötigt. Dies zeigt die Tatsache, dass Reaktionen ausgehend von $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ schlechtere Ausbeuten lieferten. Daher könnte man die Situation als ein LEWIS-Säure-Base-Puffersystem verstehen, welches die verfügbare Menge an SnCl_4 durch Komplexbildung steuert und kleinere Mengen gemäß der Gleichgewichtskonstanten freisetzt. Das Vorliegen dieses komplexen Gleichgewichtes wurde unterstützt durch *in situ*- $^{119}\text{Sn}\{\}$ -NMR-Untersuchungen der Reaktionsmischungen bei 75 °C, bei denen eine Vielzahl nicht näher identifizierbarer Signale zwischen $\delta = -675$ ppm und $\delta = -731$ ppm beobachtet wurde. Einige der Signale lassen sich F⁻-Verbindungen von Sn^{IV} zuordnen. Die $^{19}\text{F}\{\}$ -, $^{119}\text{Sn}\{\}$ und $^{119}\text{Sn}[^{19}\text{F}]$ -NMR-Spektren sind in Abbildung 17 und Abbildung 18 gezeigt.

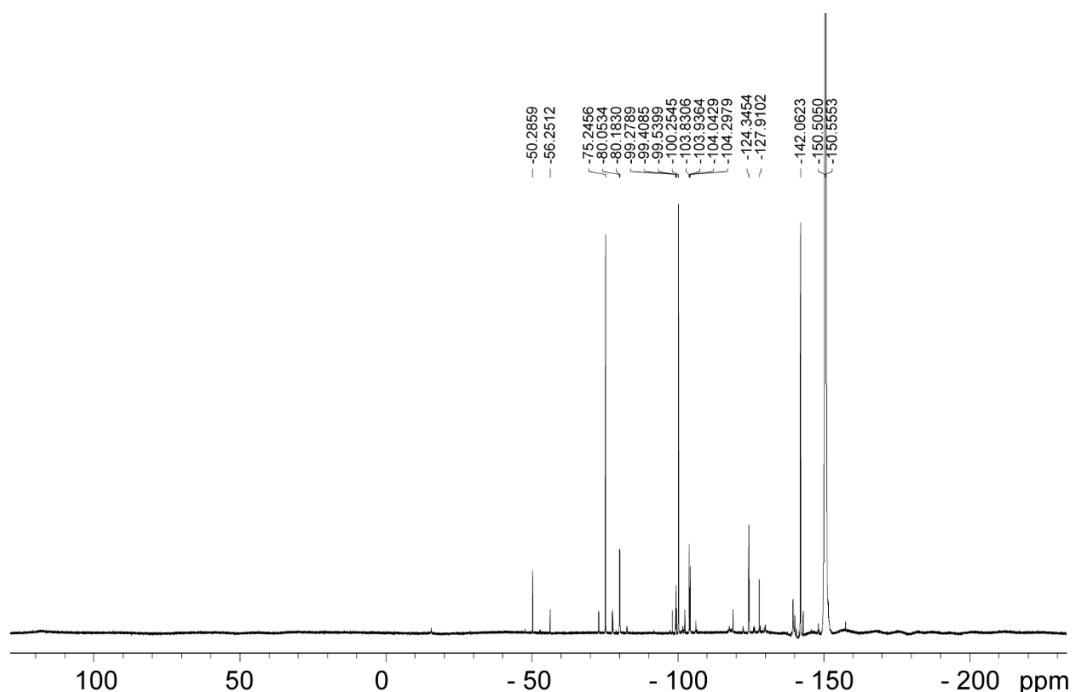


Abbildung 17. $^{19}\text{F}\{\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]$ in einer 1:1-Mischung von $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$ und $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})\text{Cl}$, gemessen bei 75 °C.

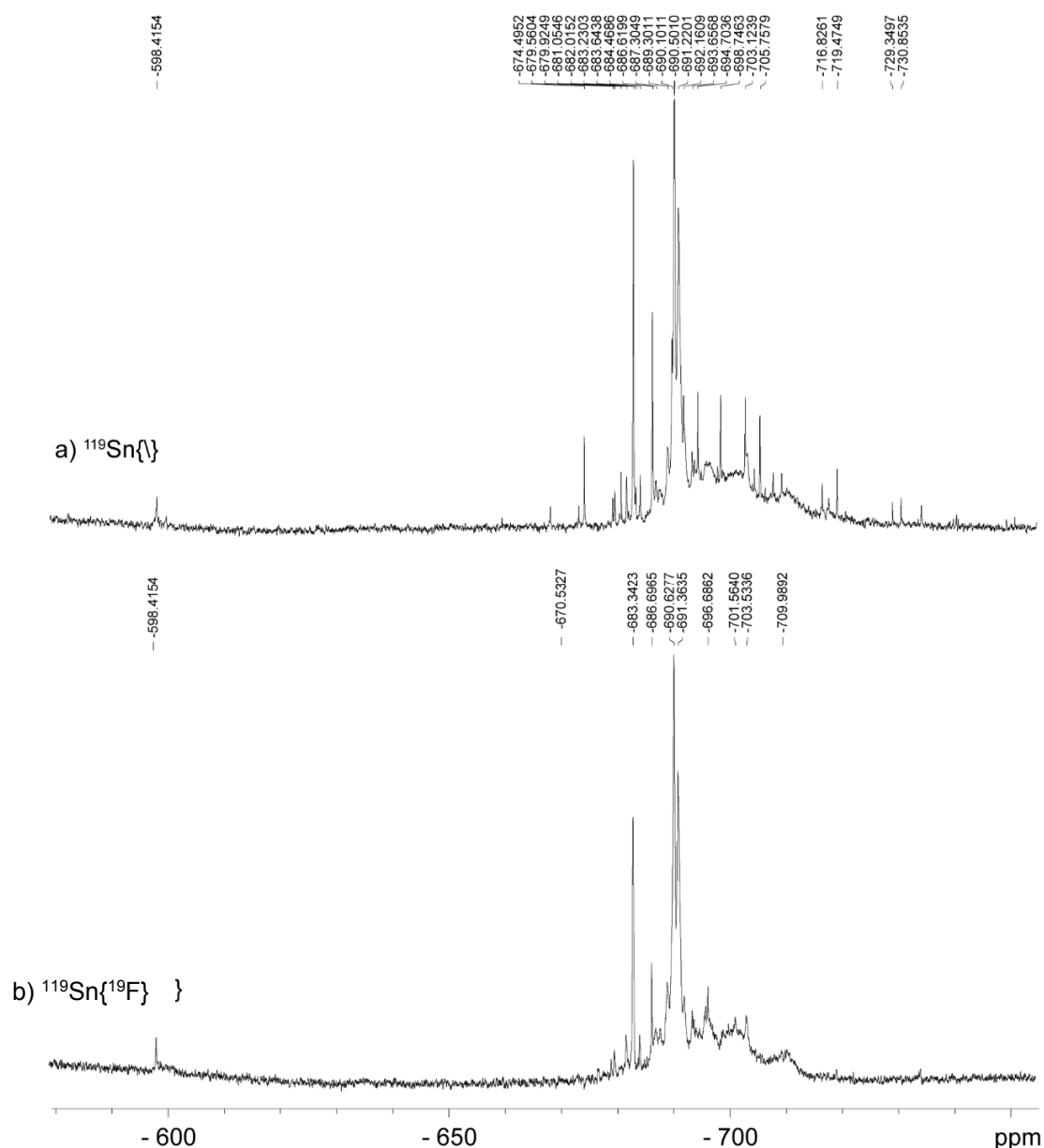


Abbildung 18. a) $^{119}\text{Sn}\{\}$ -NMR-Spektrum und b) $^{119}\text{Sn}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]$ in einer 1:1-Mischung von $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$ und $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})\text{Cl}$, gemessen bei 75 °C.

Dieses verlangsamte und gehinderte Angebot von Sn^{IV} ist notwendig, was bei Verwendung von $\text{K}_2[\text{Sn}_2\text{Se}_5]$ anstelle von $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ als Sn^{IV} -Quelle deutlich wird.^[49] Diese Verbindung besitzt eine ausgedehnte dreidimensionale Netzwerkstruktur und wurde, wie eingangs erwähnt, auch schon ohne andere Metallate oder Metallsalze in Ionothermalreaktionen eingesetzt.^[110] Die strukturell bedingte geringere Reaktivität von $\text{K}_2[\text{Sn}_2\text{Se}_5]$ wurde in Reaktionen mit $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]$ ausgenutzt, wie in Tabelle 10 aufgeführt.

Tabelle 10. Übersicht der erhaltenen kristallinen Verbindungen aus Umsetzungen ausgehend von $K_2[Sn_2Se_5]$ und $[K_4(H_2O)_3][Ge_4Se_{10}]$ bei 150 °C ((Kat)⁺ = (C₄C₁C₁Im)⁺).

K₂[Sn₂Se₅]: [K₄(H₂O)₃][Ge₄Se₁₀]	(Kat)[BF₄] / mg	(Kat)Cl / mg	Amin	Produkt
1:1	400 – 500	0 – 100	dmmp	E
2:1	300 – 500	0 – 200	dmmp	E
1:2	400 – 500	0 – 100	dmmp	E
3:1	0 – 250	0 – 250	dmmp	F
2:1	500	0	-	10
1:2	500	0	-	10

Im Verhältnis 1:1, 1:2 und 2:1 in Gegenwart von dmmp hatte dies Bildung sehr großer oktaedrischer Kristalle der literaturbekannten Verbindung (C₄C₁C₁Im)₂₄[Ge₂₄Sn₃₆Se₁₃₂] (**E**) bei 150 °C zur Folge. Dabei wurden nur geringe Mengen von (C₄C₁C₁Im)Cl benötigt. Verzichtete man bei der Synthese auf die Verwendung von dmmp, gelang bei einer Umsetzung von [K₄(H₂O)₃][Ge₄Se₁₀] mit K₂[Sn₂Se₅] im Verhältnis 2:1 und 1:2 die Synthese eines weiteren Zeoball-Salzes (C₄C₁C₁Im)₂₄[Ge₂₄Sn₃₆Se₁₃₂] (**10**) bei 150 °C. Die Verwendung der Edukte im Verhältnis 3:1, die dem Sn:Ge-Verhältnis im Zeoball-Salz am nächsten kommt, lieferte hingegen in Gegenwart von dmmp nur orangefarbene kristalline Plättchen von (C₄C₁C₁Im)₂[Ge_{0,83}Sn_{3,17}Se_{9,06}] (**F**) mit dem der Einwaage entsprechenden Sn:Ge-Verhältnis.^[100] Es müssen also konkurrierende Bildungswege zu verwandten, unter den gegebenen Reaktionsbedingungen stabilen und unlöslichen Produkten berücksichtigt werden.

Um den Einfluss der Alkylreste am Imidazoliumkation auf das Produktspektrum zu untersuchen, wurden außerdem andere ILs getestet. Diese sind in Tabelle 11 aufgeführt. Es wurden abermals Mischungsreihen der verwendeten ILs erstellt, wobei die in der Tabelle genannten Anionen kombiniert wurden.

Tabelle 11. Verwendete ILs zur Untersuchung des Einflusses des Restes am Imidazoliumkation auf das Produktspektrum.

(Kat) ⁺	X ₁ ⁻	X ₂ ⁻
(C ₂ C ₁ Im) ⁺ /(C ₂ C ₁ C ₁ Im) ⁺	[BF ₄] ⁻	Cl ⁻
(C ₆ C ₁ Im) ⁺	[BF ₄] ⁻	Cl ⁻
(C ₈ C ₁ Im) ⁺	[BF ₄] ⁻	Cl ⁻
(C ₁₀ C ₁ Im) ⁺	[BF ₄] ⁻	Cl ⁻

Auch hier wurden [K₄(H₂O)₃][Ge₄Se₁₀] und SnCl₄·5H₂O in Gegenwart von dmmp umgesetzt. In Mischungen von (C_nC₁Im)[BF₄] und (C_nC₁Im)Cl (n = 6, 8) gelang die Darstellung zweier Zeoball-Salze mit (C₆C₁Im)⁺-Kationen und eines Zeoball-Salzes mit (C₈C₁Im)⁺-Kationen. Im Falle von n = 6 ergab dies kleine rote oktaedrische Kristalle von (C₆C₁Im)₂₄[Ge₂₄Sn₃₆Se₁₃₂] (**11**). Daneben lagen rote Kristalle einer weiteren, triklinen Modifikation vor, bei der es sich ebenfalls um ein Salz der Zusammensetzung (C₆C₁Im)₂₄[Ge₂₄Sn₃₆Se₁₃₂] (**12**) handelt. In Verbindung **12** sind die Anionen dabei so angeordnet wie in Verbindung **D**.^[97] Im Falle von n = 8 wurden rote oktaedrische Kristalle von (C₈C₁Im)₂₄[Ge₂₄Sn₃₆Se₁₃₂] (**13**) erhalten. Dabei waren die Kristalle im Falle von n = 8 größer und entstanden in höherer Ausbeute als für n = 6. In beiden Fällen war die Ausbeute jedoch schlechter als bei dem (C₄C₁C₁Im)⁺-Salz. Im Falle der ethylierten Imidazoliumkationen gelang die Synthese des (C₂C₁Im)⁺-Salzes aus Mischungen von (C₂C₁Im)Cl und (C₂C₁Im)[BF₄] auch unter Variation des IL-Mischungsverhältnisses nicht. Da (C₂C₁C₁Im)Cl nicht kommerziell verfügbar ist, wurde eine Mischung von (C₂C₁Im)Cl und (C₂C₁C₁Im)[BF₄] getestet. Die Synthese von (C₂C₁C₁Im)_{24-x}(C₂C₁Im)_x[Ge₂₄Sn₃₆Se₁₃₂] (**14**, x ≥ 0) gelang in Form roter oktaedrischer Kristalle aus einer Mischung von je 250 mg der genannten ILs. Da (C₁₀C₁Im)Cl nicht verfügbar war, wurde hier abermals der Zusatz von KCl untersucht. Beim Zusatz von 75-105 mg KCl zu 500 mg (C₁₀C₁Im)[BF₄] gelang die Synthese von zwei weiteren Zeoball-Salzen nebeneinander, die beide die gleiche Zusammensetzung haben: rote oktaedrische Kristalle von (C₁₀C₁Im)₂₄[Ge₂₄Sn₃₆Se₁₃₂] (**15**) und rote hexagonal-prismatische Kristalle von (C₁₀C₁Im)₂₄[Ge₂₄Sn₃₆Se₁₃₂] (**16**). Die Länge der Alkylkette am Imidazoliumkation hat also keinen Einfluss auf das sich bildende Anion.

In Verbindung **7** sind zwei Zeoball-Anionen auf einer Position im Verhältnis 80% zu 20% fehlgeordnet. Insgesamt unterscheidet sich die Ausrichtung dieser Anionen nur geringfügig, wie in Abbildung 19 gezeigt.

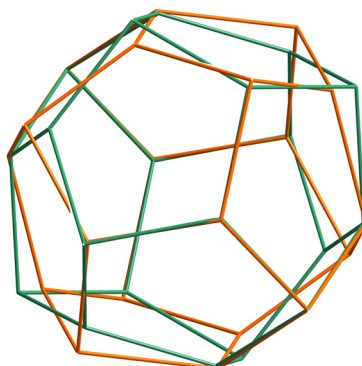


Abbildung 19. Illustration der Fehlordnung des Clusteranions in **7**, vereinfacht dargestellt als Pentagondodekaeder. Die beiden fehlgeordneten Anionen sind nur geringfügig gegeneinander verdreht (grün: Hauptposition, orangefarben: Nebenposition).

Abbildung 20 gibt eine Übersicht über die Anordnung der Zeoball-Clusteranionen (vereinfacht dargestellt als Pentagondodekaeder) in der Elementarzelle für die Verbindungen **7** bis **16**. Für Verbindung **7** ist dabei der Übersichtlichkeit halber nur die Hauptposition gezeigt.

Betrachtet man die Anionen unabhängig von ihrer Ausrichtung, sind sie in Verbindung **7** wie in einer kubisch flächenzentrierten Elementarzelle angeordnet. Insgesamt sind vier verschiedene Ausrichtungen beobachtbar, die in Abbildung 20 in unterschiedlichen Farben dargestellt sind. Entlang der kristallografischen Achsen ist diese Ausrichtung immer gleich (vergleiche auch Seite 62). In den Verbindungen **8**, **12** und **16**, die im triklinen Kristallsystem kristallisieren, ist jeweils nur ein Zeoball-Anion in der Elementarzelle enthalten, das in der *ac*- (**8**, **12**) oder in der *bc*-Ebene (**16**) angeordnet ist. Verbindung **10** kristallisiert im triklinen Kristallsystem mit zwei Anionen in der Elementarzelle, die nach dem Motiv einer kubisch innenzentrierten Packung angeordnet sind. Die Verbindungen **9** und **13** kristallisieren im trigonalen Kristallsystem in der Raumgruppe $R\bar{3}c$. Die Zeoball-Anionen besitzen zwei unterschiedliche Ausrichtungen und bilden hexagonale Schichten parallel zur $(10\bar{2})$ -Ebene aus. Die Schichten besitzen einen Abstand von 26,482 Å (**9**) beziehungsweise 23,077 Å (**13**) und sind um 20,371 Å (**9**) beziehungsweise 16,124 Å (**13**) in Richtung $\langle 2\ 0\ 1 \rangle$ gegeneinander verschoben.

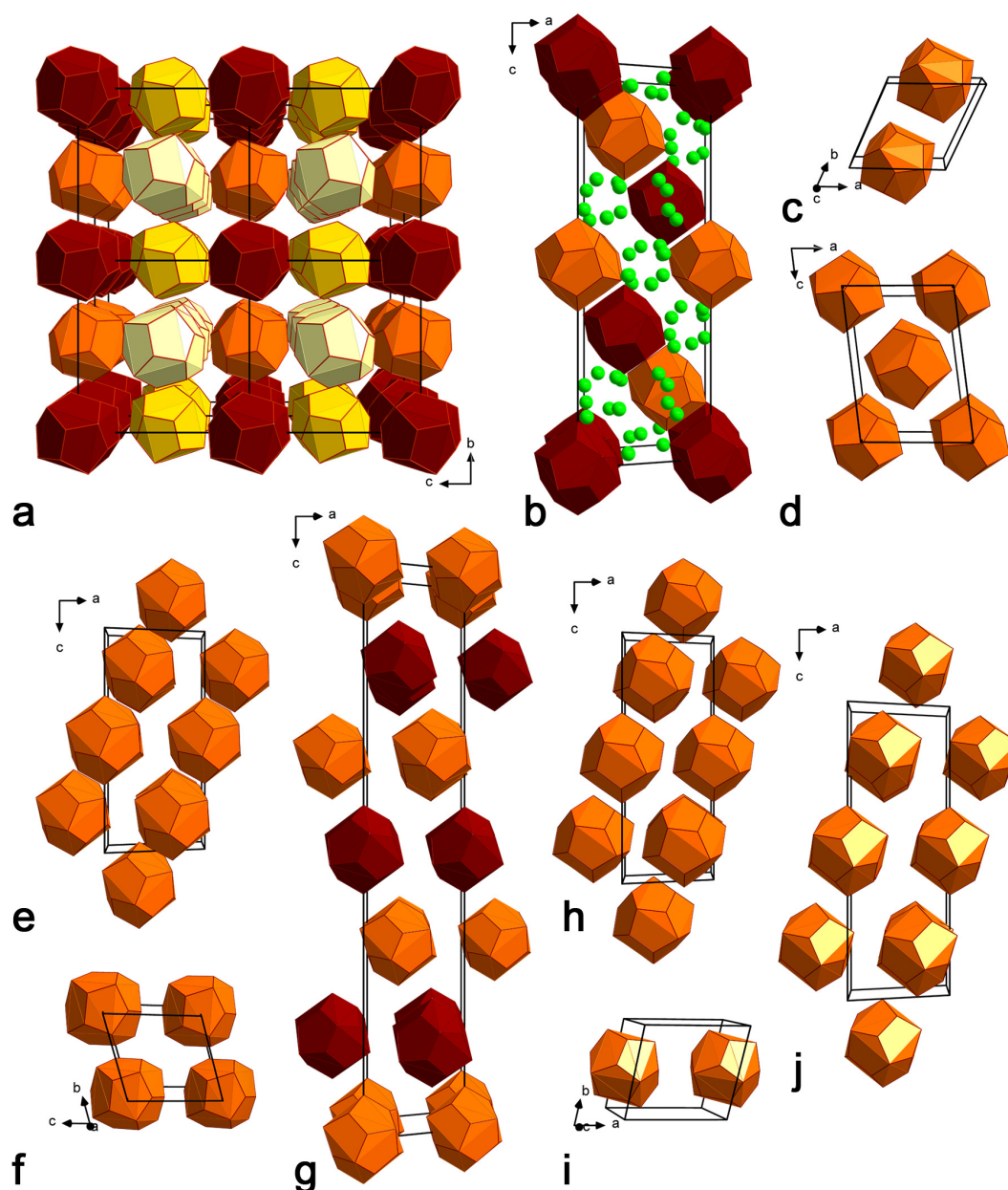


Abbildung 20. Anordnung der Zeoball-Clusteranionen in a) **7** ($2 \times 2 \times 2$ -Superzelle, nur Hauptposition der Atome gezeigt) b) **9** (zusammen mit Cl^- -Anionen der kokristallisierenden IL ($\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}\text{Cl}$), c) **8**, d) **10**, e) **11**, f) **12**, g) **13**, h) **14**, i) **16** und j) **15**. In einer Struktur gleich ausgerichtete Polyeder sind gleich eingefärbt.

Die Verbindungen **11**, **14** und **15** kristallisieren ebenfalls im trigonalen Kristallsystem, allerdings in der Raumgruppe $R\bar{3}$. Die Zeoball-Anionen besitzen alle die gleiche Ausrichtung und bilden hexagonale Schichten in der $\{202\}$ -Ebenenschar in einem Abstand von 22,168 Å (**11**), 20,933 Å (**14**) beziehungsweise 23,416 Å (**15**). Die einzelnen Schichten sind um 10,089 Å (**11**), 11,001 Å (**14**) beziehungsweise 16,894 Å (**15**) gegeneinander in Richtung $\langle -2 \ -1 \ 2 \rangle$ verschoben.

Der Schichtabstand sowie auch das Zellvolumen nehmen also mit der Länge der Alkylkette am Imidazoliumkation und damit der „Größe“ des Kations zu.

Auf Grund der sphärischen Symmetrie des Zeoball-Anions kann es zu Rotationsfehlordnungen innerhalb der Kristallstrukturen kommen. Besonders bei einer hohen Symmetrie, verbunden mit einer großen Anzahl von Zeoball-Anionen in der Elementarzelle, sinkt die maximal erreichbare Auflösung (bestenfalls 1 Å). Dies macht es schwierig, die organischen Kationen innerhalb der Kristallstrukturen zu lokalisieren, sodass in den Verbindungen **7**, **11** und **13–15** und auch in den später vorgestellten Zeoball-Salzen **18–20** nur Vermutungen über die Natur des Kations angestellt werden können. In den Verbindungen **7–16** wurden jedoch neben dem strukturdirigierenden Amin keine anderen Kationen als die IL-Kationen zugesetzt. In den literaturbekannten Salzen **D** und **E** konnten die Kationen vollständig lokalisiert werden. Man findet ausschließlich IL-Kationen, weshalb hier auch die Summenformeln entsprechend angegeben sind. Ein Vorliegen protonierter oder cokristallisierender neutraler dmmp-Moleküle kann jedoch nicht grundsätzlich ausgeschlossen werden. In einigen Verbindungen konnte zumindest ein Teil der Kationen(fragmente) in der Kristallstruktur lokalisiert werden: **8** (18 von 24 Kationen), **9** (36 Kationen, verteilt auf ein Zeoball-Anion und zwölf Cl⁻-Anionen), **10** (15 von 24 Kationen), **12** (22 von 24 Kationen) und **16** (22 von 24 Kationen). Mit Ausnahme von Verbindung **9** kristallisieren diese Verbindungen alle in der niedersymmetrischen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit nur einem (**8**, **12**, **16**) beziehungsweise zwei (**10**) Zeoball-Anionen in der Elementarzelle. Abbildung 21 zeigt die Molekülstruktur des Zeoball-Anions als vereinfachte Pentagondodekaederdarstellung zusammen mit den Imidazoliumkationen in den genannten Verbindungen.

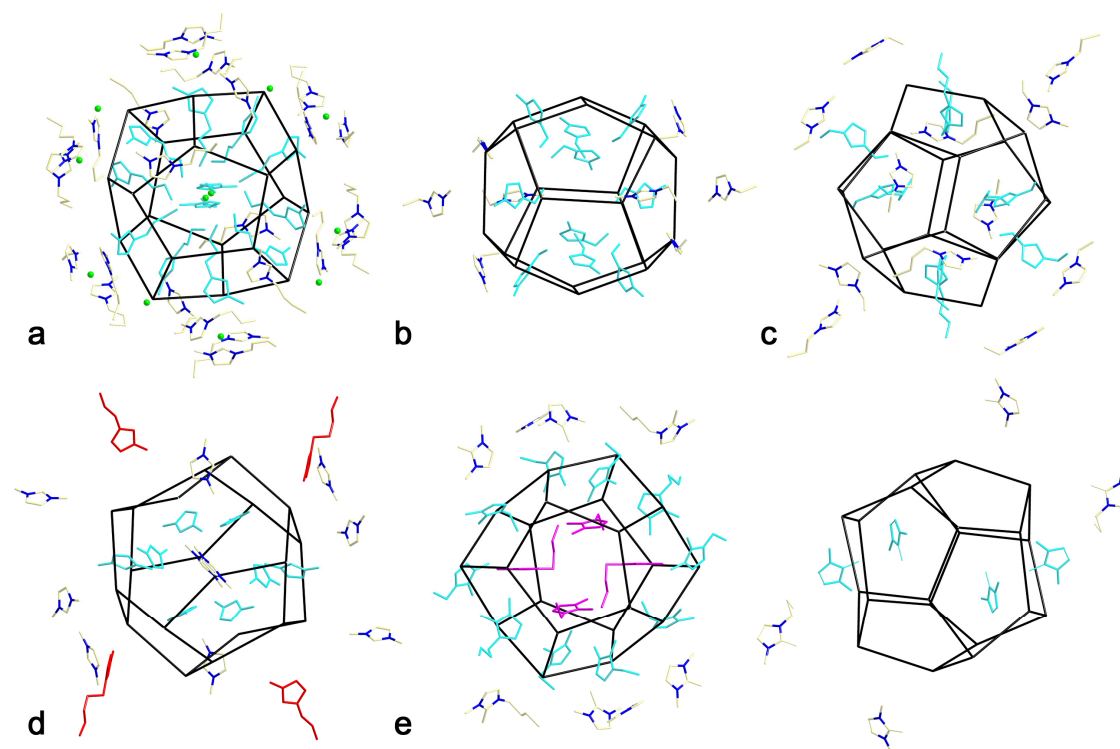


Abbildung 21. Darstellung der Molekülstruktur der Zeoball-Anionen als vereinfachte Pentagondodekaeder zusammen mit den Kationen. a) **9** (grün: co-kristallisierende Cl^- -Anionen), b) **8**, c) **16**, d) **12** und e) **10**. Die Kationen sind entsprechend ihrer Position in verschiedenen Farben dargestellt: blau-gelb: Kationen die sich um das Anion anordnen, hellblau: Kationen in den Fenstern, rot: Kationen oberhalb der Fenster, pink: Kationen im Anion.

Insgesamt lassen sich vier verschiedene Positionen der Kationen relativ zu den Anionen unterscheiden. Es gibt Kationen, die sich in einem Abstand um die Anionen anordnen und so die Gesamtladung gegen die Nachbar-Anionen abschirmen (Abbildung 21: blau-gelb). Es gibt solche, die sich in den Fenstern der Anionen anordnen und mit ihrer Alkylkette in Richtung des Hohlraums ausgerichtet sind (Abbildung 21: hellblau). In Verbindung **12** findet man zusätzlich Kationen, die sich direkt oberhalb der Fenster anordnen (Abbildung 21d: rot). In Verbindung **10** befinden sich vier Kationen vollständig im Inneren des Anions (Abbildung 21e: pink), was diese Verbindung von allen anderen abhebt. Auch Verbindung **9** weist eine Besonderheit auf: Hier kristallisieren pro Zeoball-Anion zusätzlich zwölf $(\text{C}_4\text{C}_{11}\text{m})\text{Cl}$ -Einheiten mit aus. Die Cl^- -Anionen sitzen $6,63 \text{ \AA}$ (Cl1) beziehungsweise $5,64 \text{ \AA}$ (Cl2) oberhalb der zwölf Fenster des Zeoball-Anions, sind allerdings um $1,53^\circ$ (Cl1) bzw. $13,81^\circ$ (Cl2) aus der Achse, die durch das Zentrum des Fensters und das Zentrum des Anions verläuft, heraus verschoben.

3.2.2 Der Einfluss anderer oder zusätzliche Additive

Der strukturdirigierende Effekt anderer Amine als dmmp wurde ebenfalls getestet. Dazu wurde das Standard-Eduktverhältnis von 56 mg $[K_4(H_2O)_3][Ge_4Se_{10}]$ und 40 mg $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ in einer 1:1-Mischung von je 250 mg $(C_4C_1C_1Im)[BF_4]$ und $(C_4C_1C_1Im)Cl$ verwendet. Es wurden 50 μL flüssige Amine beziehungsweise 50 mg feste Amine zugesetzt. Die Reaktionstemperatur lag stets bei 120 °C. Die hierbei verwendeten Amine sind in Abbildung 22 gezeigt. Eine Übersicht über die erhaltenen Verbindungen gibt Tabelle 9.

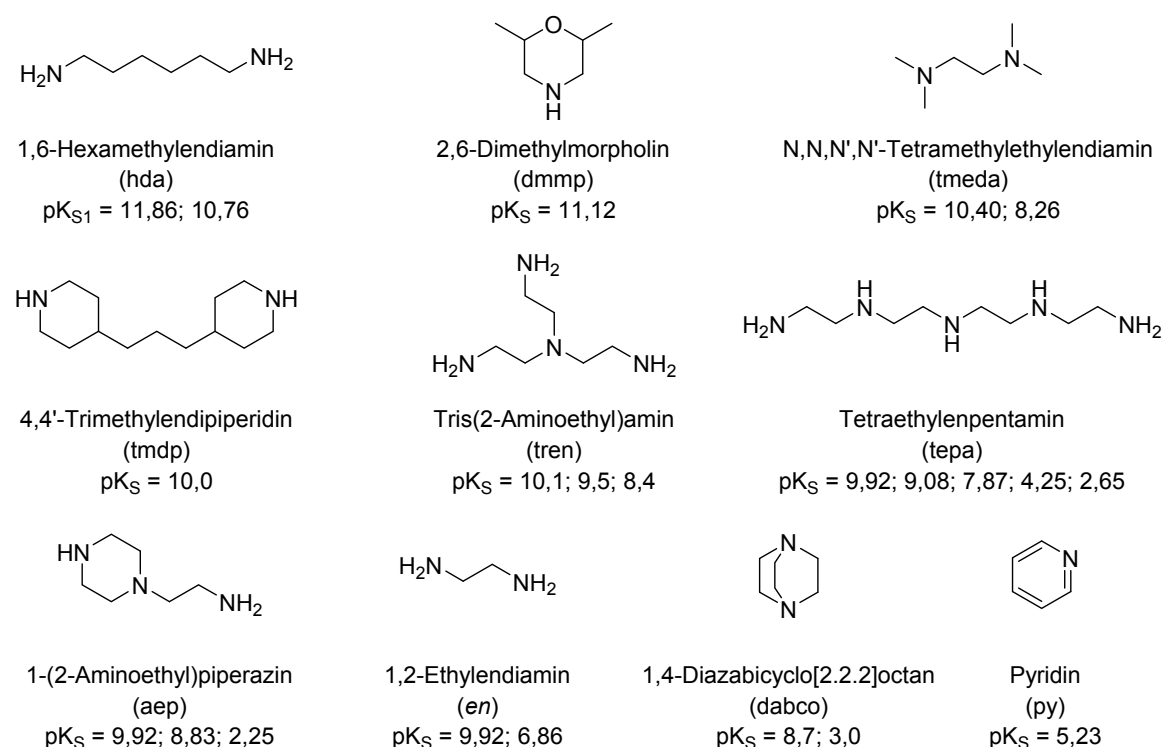


Abbildung 22. Übersicht über die in Testreihen zum strukturdirigierenden Effekt verwendeten Amine, sortiert nach dem pK_S -Wert der korrespondierenden Säure (hda, tmeda, en, dabco, py;^[129] dmmp^[130]; tmdp;^[131] tren;^[132] tepa;^[133] aep^[134]).

Die Amine lassen sich nach ihrem strukturdirigierenden Effekt in Gruppen zusammenfassen. Dmmp, dabco und py besitzen den gleichen strukturdirigierenden Effekt und führten zur Bildung von Verbindung 7. Dabei war bei der Verwendung von dmmp die Ausbeute am größten. Bei der Verwendung von py entstanden allerdings sehr viel größere Kristalle als bei der Verwendung von dmmp, bei der Verwendung von dabco vergleichsweise kleine. Allerdings sollte angemerkt werden, dass das IL-Mischungsverhältnis für die Verwendung von dmmp optimiert wurde, für andere Amine mag ein anderes IL-

Mischungsverhältnis besser geeignet sein. Die anderen Amine führten nicht zur Bildung einer isolierbaren Verbindung mit ternärer Anionenstruktur, stattdessen entstanden Salze mit binären Selenidostannatnetzwerken. Bei Verwendung von tmdp entstand neben Verbindung **7** die bereits literaturbekannte Verbindung **B**,^[36] die bei Zusatz von tepa und aep alleiniges Produkt war.

Darstellung und Kristallstruktur von $(C_4C_1C_1Im)_2[Sn_3Se_7]$ (**17**)

Bei Verwendung von hda entstand $(C_4C_1C_1Im)_2[Sn_3Se_7]$ (**17**). Verbindung **17** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die kristallografischen Daten fasst Tabelle 12 zusammen.

Tabelle 12. Kristallografische Daten von **17**.

17	
Raumgruppe	$P2_1/c$
$a, b, c / \text{\AA}$	10,761(2), 13,799(3), 21,655(4)
$\beta / ^\circ$	90,8(3)
$V / \text{\AA}^3$	3 168,5(1)
Z	4

Die langkettige Struktur des Amins könnte hierbei intermediär die Ausbildung der Anionenstruktur von Verbindung **17** begünstigen, bei der es sich um eine $(d-HC)_c-Sn_3Se_7$ -Kette handelt. Dem steht gegenüber, dass die $(d-HC)_c$ -Struktur bereits sowohl auf solvothermale als auch ionothermale Wege mit anderen Gegenionen und in Abwesenheit langkettiger Amine synthetisiert wurde.^[36–38,135,136] Das Amin selbst kristallisiert allerdings nicht in der Struktur mit aus; stattdessen liegen $(C_4C_1C_1Im)^+$ -Kationen vor. In Abbildung 23 ist ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung **17** gezeigt. Die Stränge sind parallel zur kristallografischen b -Achse angeordnet. Die Kationen ordnen sich zwischen den Strängen an. Zwischen den zwei kristallografisch unabhängigen Imidazoliumkationen und insgesamt vier Anionensträngen bilden sich C-H \cdots Se-Wasserstoffbrückenbindungen (Abbildung 23c). Dazu wurde angenommen, dass für einen möglichen Kontakt der Abstand kleiner sein muss als die Summe der van-der-Waals-Radien von 3,1 Å. Die in Frage kommenden Abstände fallen dann

in einen Bereich von 2,848 bis 3,101 Å. Die Sn–Se-Bindungen (siehe Tabelle 13) sind kürzer als in literaturbekannten Verbindungen gleicher Anionenstruktur wie $(\text{C}_3\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_2[\text{Sn}_3\text{Se}_7]$ (**G**)^[36] oder die solvothermal dargestellte Verbindung $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Sn}_3\text{Se}_7]$ (**H**)^[135]. Außerdem fällt auf, dass der Abstand zum μ_3 -Se-Atom in Verbindung **G** gegenüber dem in den Verbindungen **17** und **H** deutlich aufgeweitet ist. Entsprechend liegen in den Verbindungen **17** und **H** zwei verzerrt trigonal bipyramidal und ein tetraedisch koordiniertes Sn-Atom vor, während in Verbindung **G** zwei tetraedisch koordinierte und nur ein verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniertes Sn-Atom vorliegen.

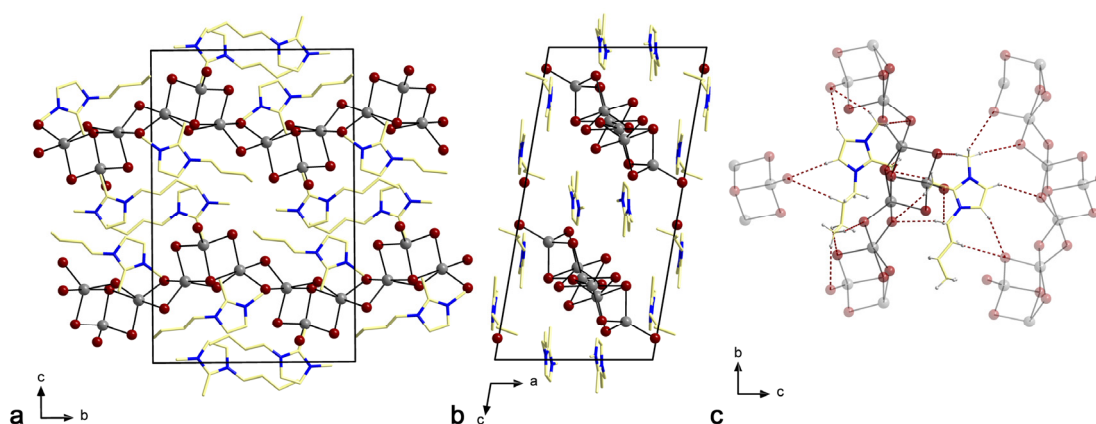


Abbildung 23. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **17** mit a) Blick entlang der kristallografischen *a*-Achse und b) in Richtung der Anionenstränge entlang der kristallografischen *b*-Achse. c) Darstellung der C–H⋯Se Wasserstoffbrückenbindungen zwischen zwei kristallografisch unabhängigen Imidazoliumkationen und vier benachbarten Anionensträngen (grau: Sn, dunkelrot: Se, blau: N, hellgelb: C, weiß: H).

Tabelle 13. Vergleich der Sn–Se-Bindungslängen und -winkel in **17**, **G** und **H**.

Bindungslängen und -winkel	17	G	H
Sn– μ -Se / Å	2,500(1) – 2,678(1)	2,515(1) – 2,686(1)	2,543 – 2,643
Sn– μ_3 -Se / Å	2,491(1) – 2,902(1)	2,527(1) – 3,229(1)	2,522 – 2,940
Sn–Se _{term} / Å	2,342(1)	2,416(1)	2,402
Se– μ_5 -Sn–Se / °	84,3(3) – 123,9(4)	87,8(3) – 124,4(3)	85,2 – 125,1
Sn–Se–Sn / °	82,5(3) – 96,8(4)	83,9(3) – 100,2(3)	95,9 – 122,4

Diese Beispiele zeigen, dass es unmöglich ist, vorherzusagen, welchen strukturdirigierenden Effekt der Zusatz eines bestimmtenamins hat. Es liegen wenige Gemeinsamkeiten zwischen Aminen mit gleichem strukturdirigierenden Effekt vor. So unterscheiden sie sich beispielsweise stark in ihren Basizitäten, können eine oder mehrere Aminfunktionen besitzen, welche sowohl primär, sekundär als auch tertiär sein kann. Im Falle der Diamine variiert auch die Spacer-Kettenlänge zwischen den Aminfunktionen. Es liegen Amine vor, die einen (aromatischen) Ring in ihrer Molekülstruktur besitzen und rein linear aufgebaute Amine. Alle Amine können Wasserstoffbrückenbindungen zu den Anionennetzwerken ausbilden. Auch können sie als Protonenfänger wirken. Dadurch verhindern sie die Reaktion mit Se^{2-} zu H_2Se , das als Gas austreten kann. Welcher Effekt dominiert und zur Bildung der Strukturen führt, ist bisher jedoch unklar.

Zusätzlich zu den Studien mit verschiedenen Aminen sollte untersucht werden, ob durch den Zusatz von Ammoniumsalzen bei der Synthese die Imidazoliumkationen in den Zielverbindungen ersetzt werden könnten. Dazu wurden bei der Synthese von **7** verschiedene Ammoniumsalze in An- oder Abwesenheit von dmmp zugesetzt und die anschließende Ionothermalreaktion bei 120 °C oder 150 °C durchgeführt. Außerdem erfolgte der Zusatz von 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan (18-Krone-6) und 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosan ([2.2.2]Kryptand), um zu testen, ob die Synthese eines rein „anorganischen“ Zeoballs mit komplexierten K^+ -Ionen anstelle von Imidazoliumkationen möglich wäre. Im Gegensatz zur Standardsynthese, bei der für die optimierten Synthesebedingungen meist Kristalle in klarer Lösung erhalten werden, wurden mit den Ammoniumsalzen trübe Lösungen beobachtet. Abbildung 24 zeigt die verwendeten Auxiliare.

Tabelle 14 listet die Produkte auf. Die Reaktionstemperatur hatte zumeist keinen Einfluss auf die Art des sich bildenden Produkts. Die einzige Ausnahme bildete hierbei die Reaktion in Anwesenheit des Diammoniumsalzes $\text{Et}_3\text{N}(\text{CH}_2)_8\text{NEt}_3\text{Br}_2$,^[137] bei der nur bei 120 °C Kristalle erhalten wurden. Der Zusatz von dmmp scheint zur Bildung einkristalliner Verbindungen notwendig zu

sein. Ohne Zusatz von dmmp wurden lediglich nicht weiter charakterisierte Pulver erhalten. Die Ammoniumsalze alleine können offenbar entweder nicht als strukturdirigierende Reagenzien oder zumindest nicht als kristallisationsfördernde Zusätze wirken.

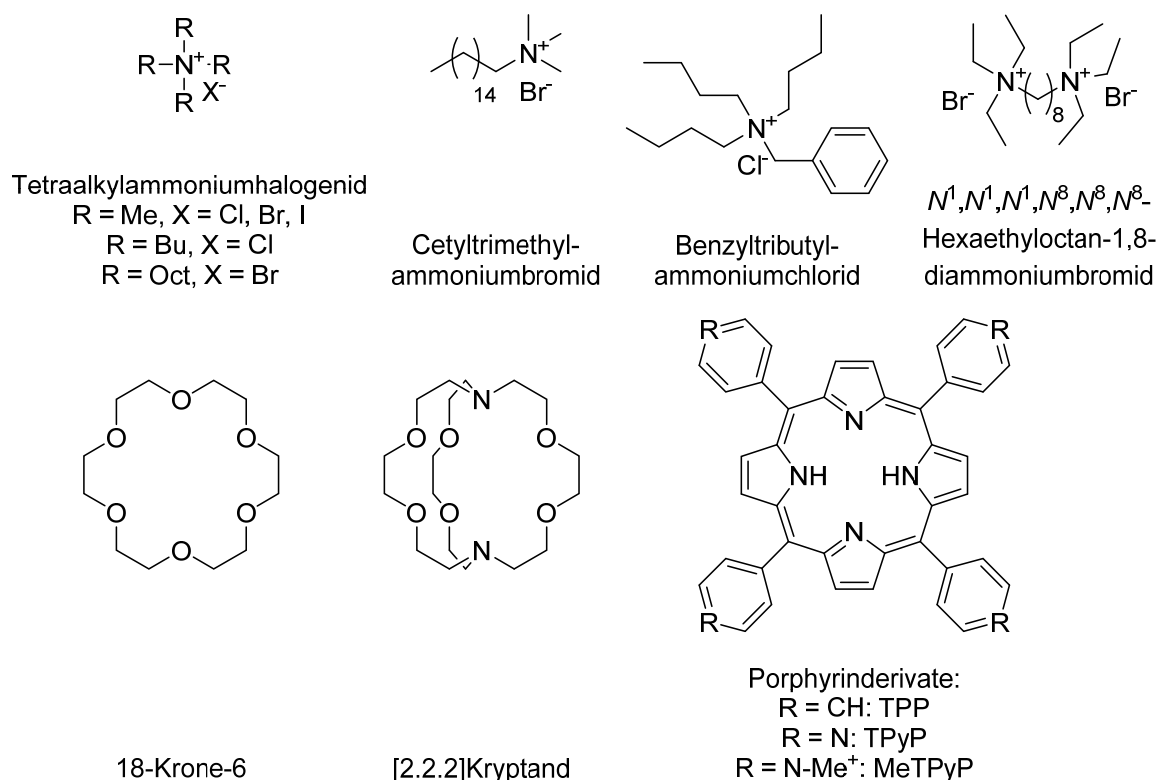


Abbildung 24. Übersicht über die der Reaktionsmischung von **7** zugesetzten Ammoniumsalze, Komplexierungsreagenzien und Porphyrinderivate.

Tabelle 14. Liste der Auxiliare, die der Reaktionsmischung zur Synthese von **7** in Gegenwart von dmmp bei 120 °C und 150 °C zugesetzt wurden und kristalline Reaktionsprodukte.

Auxiliar	Verbindung	Auxiliar	Verbindung
[NMe ₄]Cl	7	[NBzBu ₃]Cl	7
[NMe ₄]Br	18	[NCtMe ₃]Br	7
[NMe ₄]I	7	Et ₃ N(CH ₂) ₈ NEt ₃ Br ₂	7 und 20 *
[NBu ₄]Cl	7	18-Krone-6	20
[NOct ₄]Br	7	[2.2.2]Kryptand	-

* Kristalle nur bei 120 °C

Es wurde zunächst vermutet, dass langkettige, dem Butyl-Imidazoliumkation ähnliche Ammoniumsalze benötigt werden, deren Alkylkette die Zeoball-Anionen auch auf ähnliche Art und Weise stabilisieren können, beispielsweise indem sie den Hohlraum füllen. Daher wurden Zusätze wie Tetrabutylammoniumchlorid, Cetyltrimethylammoniumbromid oder Tetraoctylammoniumbromid ausgewählt. Diese drei Salze scheinen allerdings entweder den gleichen strukturdirigierenden Effekt wie dmmp zu haben, oder sie haben keinen Einfluss, was wahrscheinlicher ist, da die Synthese ohne den Zusatz von dmmp nicht erfolgreich ist. Es entstanden lediglich rote oktaedrische Kristalle von Verbindung **7**. Das gleiche war nach Zusatz von *meso*-substituierten Porphyrinen wie TPP, TPyP oder MeTPyP mit oder ohne weiteren Zusatz von Metallsalzen für einen etwaigen Kationenaustausch in der Zielverbindung zu beobachten. Unter Zusatz von [2.2.2]Kryptand misslang die Darstellung einer kristallinen Verbindung.

Verwendete man allerdings das kurzkettige Tetramethylammoniumbromid [NMe₄]Br, entstand mit (C₄C₁C₁Im)_{24-x}[NMe₄]_x[Ge₂₄Sn₃₆Se₁₃₂] (**18**, $x \geq 0$), eine weitere Variante des Zeoball-Salzes. Allerdings kam es nur in Gegenwart von dmmp zur Bildung von Verbindung **18**, sodass vermutet werden kann, dass dmmp zur Bildung des Anions benötigt wird, während das [NMe₄]Br lediglich einen Einfluss auf die Packung der Ionen im Kristall hat. Verbindung **18** zeichnet sich durch eine extrem große, kubische Elementarzelle mit einem Zellvolumen von 395 288 Å³ aus, die in Abbildung 25a gezeigt ist. Auch diese Verbindung weist eine starke Fehlordnung der Kationen auf, sodass diese weder lokalisiert noch identifiziert werden können. Der Zusatz von [NMe₄]X (X = Cl, I) hatte nicht den gleichen Effekt und führte hingegen lediglich zur Bildung von Verbindung **7**. Um noch einmal gezielt zu testen, ob andere Halogenidionen auf ähnliche Art und Weise in die Reaktion eingreifen können, wurde die Synthese von Verbindung **7** in einer Mischung von (C₄C₁C₁Im)[BF₄] und (C₄C₁C₁Im)Br beziehungsweise (C₄C₁C₁Im)I anstelle von (C₄C₁C₁Im)Cl durchgeführt, wobei das Verhältnis zwischen den beiden jeweils verwendeten ILs ebenfalls variiert wurde. Dabei entstand in einem Mischungsverhältnis von 150 mg (C₄C₁C₁Im)X (X = Br, I) und 350 mg (C₄C₁C₁Im)[BF₄] bei 120 °C neben roten oktaedrischen Kristallen von Verbindung **7** ein weiteres neues Zeoball-Salz, (C₄C₁C₁Im)₂₄[Ge₂₄Sn₃₆Se₁₃₂] (**19**), in Form roter kristalliner Plättchen, Verbindung **18** hingegen wurde nicht

beobachtet. Das Br⁻-Anion alleine hat also einen anderen strukturdirigierenden Effekt als [NMe₄]Br. Die Elementarzelle von **19** ist in Abbildung 25b gezeigt. Hierbei soll angemerkt werden, dass es sich lediglich um ein Strukturmodell handelt, in dem die Lage der Schweratome bestimmt werden konnte. Ein Verfeinern der Struktur bis zur Konvergenz war nicht möglich, weshalb Details der Molekülstruktur wie Bindungslängen und -winkel hier nicht diskutiert werden.

Ein anderer strukturdirigierender Effekt kann beobachtet werden, wenn N¹,N¹,N¹,N⁸,N⁸,N⁸-Hexaethyloctan-1,8-diammoniumbromid oder 18-Krone-6 eingesetzt wird. Es kann eine weitere Variante roter stäbchenförmiger Kristalle von (C₄C₁C₁Im)_{24-x}(Kat)_x[Ge₂₄Sn₃₆Se₁₃₂] (**20**, Kat = [K(18-Krone-6)]⁺ oder (Et₃N(CH₂)₈NEt₃)²⁺) beobachtet werden. 18-Krone-6 wurde dabei ursprünglich eingesetzt, um mit [K(18-Krone-6)]⁺ den Einbau von K⁺-Kationen anstelle von IL-Kationen zu provozieren. Mit den Diammoniumionen sollten zwei Zeoball-Anionen im Kristall verknüpft werden. Durch die so geringere Mobilität der Kationen sollte ihre Lage in der Kristallstruktur besser bestimmbar werden. Beides gelang nicht. Es war auch hier nicht möglich, die Kationen kristallografisch zu bestimmen, sodass das Vorhandensein der genannten Kationen im Reaktionsprodukt nicht ausgeschlossen werden kann. Die Elementarzelle von Verbindung **20** ist in Abbildung 25c gezeigt.

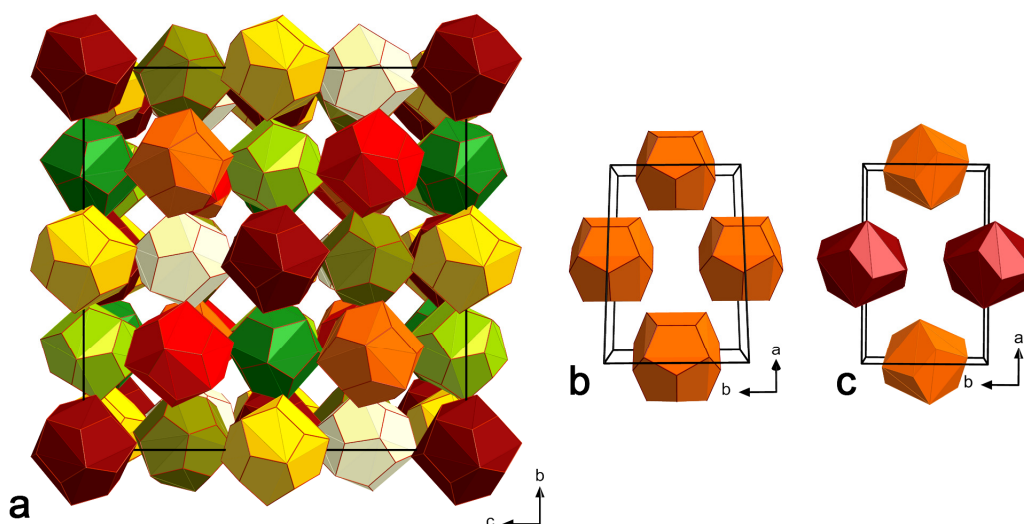


Abbildung 25. Anordnung der Zeoball-Clusteranionen (dargestellt als Pentagondodekaeder) in der Elementarzelle von a) **18**, b) **19** und c) **20**. In einer Struktur gleich ausgerichtete Polyeder sind gleich eingefärbt.

Es fällt auf, dass sich die 2x2x2-Superzelle von Verbindung **7** und die Elementarzelle von Verbindung **18** ähneln und sich nicht in der Position der Anionen unterscheiden, sondern lediglich in deren Orientierung. In Verbindung **7** sind alle Anionen entlang der kristallografischen *a*-Achse gleich ausgerichtet, in Verbindung **18** sind diese gegeneinander verdreht, wie in Abbildung 25 verdeutlicht wurde. Dies könnte auf einen Templateffekt durch die bei der Synthese von Verbindung **18** zugesetzten $[\text{NMe}_4]^+$ -Kationen hinweisen. Die strukturellen Gemeinsamkeiten der Verbindungen **7** und **18** werden deutlich, wenn man die Ausrichtung der Clusteranionen unberücksichtigt lässt und die Elementarzelle von Verbindung **18** in acht kleinere Würfel unterteilt (Abbildung 26).

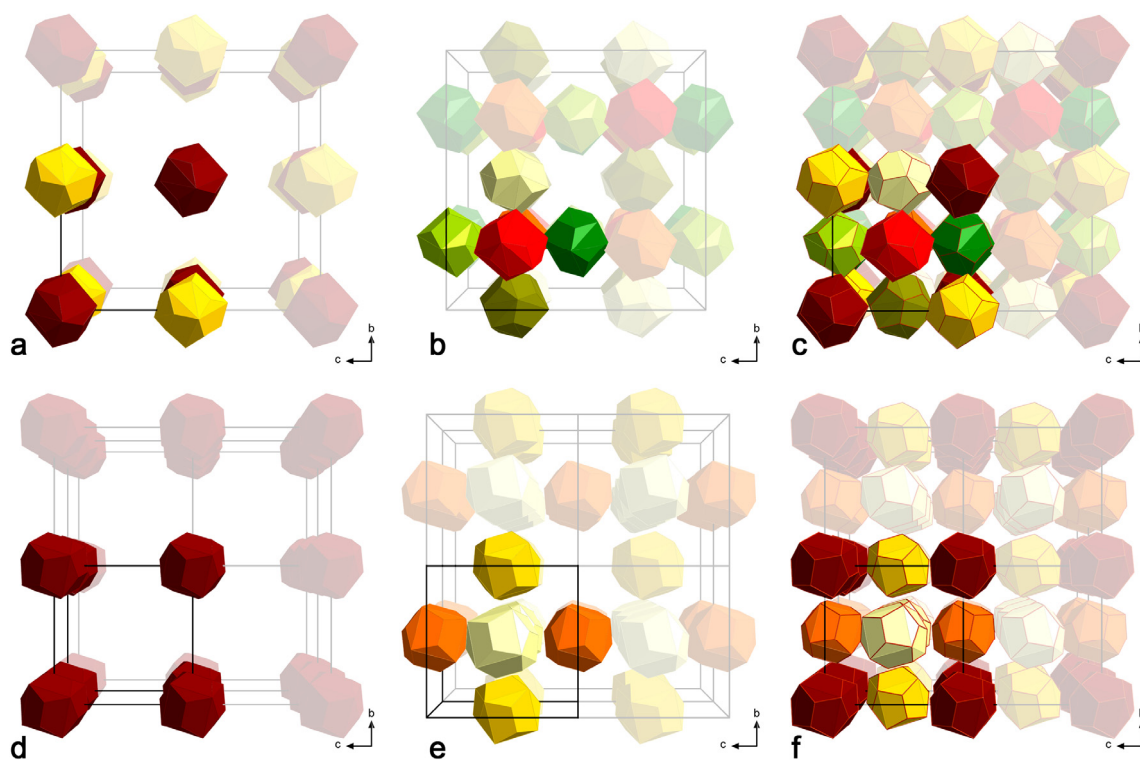


Abbildung 26. Vergleichende Betrachtung der Anordnung der Clusteranionen in der Elementarzelle von **18** (a–c) und der Superzelle von **7** (d–f). a, d) Anionen auf den Ecken der Oktaeder/Elementarzelle. b, e) Anionen auf den Flächenmitten der Oktaeder/Elementarzelle. c, f) Darstellung der Elementarzelle.

Die Elementarzelle von Verbindung **7** beziehungsweise jeder Oktaeder der Elementarzelle von Verbindung **18** besitzt dann eine kubisch flächenzentrierte Anordnung. Dies wird in Abbildung 26 gezeigt. Berücksichtigt man die Orientierung der Anionen wird deutlich, warum es sich bei der Struktur von Verbindung **18** um

eine achtfache Überstruktur der Struktur von Verbindung **7** handelt. Die Anionen auf den Ecken der Oktanden (Abbildung 26a) besitzen in Verbindung **18** zwei verschiedene Ausrichtungen, die auf den Ecken der Elementarzelle in **7** alle die gleiche (Abbildung 26d). Die Anionen auf den Flächenmitten der Oktanden (Abbildung 26b) besitzen in Verbindung **18** unterschiedliche Orientierungen. In Verbindung **7** sind die Anionen auf gegenüberliegenden Fläche der Elementarzelle (Abbildung 26e) gleich ausgerichtet. Abbildung 26c zeigt die Elementarzelle von Verbindung **18**, Abbildung 26f die von Verbindung **7**.

In Verbindung **19** sind die Zeoball-Anionen auf den Flächenmitten von *ac* und *bc* angeordnet. In Verbindung **20** sind die Anionen auf der Flächenmitte von *bc* und auf der Seitenhalbierenden der kristallografischen *a*-Achse angeordnet. Dabei besitzen alle Anionen in Verbindung **19** (monoklines Kristallsystem) die gleiche Ausrichtung. In Verbindung **20** (orthorhombisches Kristallsystem) sind die Anionen auf gegenüberliegenden Flächen gleich ausgerichtet. In den Verbindungen **19** und **20** sind die Zellparameter *a*, *b* und *c* ähnlich groß; die beiden Verbindungen unterscheiden sich lediglich im Winkel β .

Wie bereits diskutiert, hat man auf Grund von Fehlordnungen in der Kristallstruktur oftmals das Problem, die Kationen in den Zeoball-Salzen zu identifizieren. Es wurde daher die Verwendung bikationischer ILs getestet. In der Literatur sind verschiedene bikationische ILs bekannt.^[138,139] Es wurden drei verschiedene bikationische ILs dargestellt, nämlich 1,8-Bis(1,2-dimethylimidazolium-3-yl)octanbromid sowie das entsprechende [BF₄]-Salz^[138] (**BIL-1a** und **BIL-1b**) und 1,8-Bis(1-butylimidazolium-3-yl)octanbromid (**BIL-2**).^[139] Dabei wurden die ILs so gewählt, dass sie den bei der ursprünglichen Synthese verwendeten ILs ähneln. Es handelte sich bei beiden Kationen um zwei über eine Octylkette vernetzte Imidazoliumkationen. In **BIL-1** sind N1 und C2 ähnlich wie in (C₄C₁Im)X methyliert, in **BIL-2** ist N1 butyliert, während C2 nicht methyliert ist, ähnlich wie in (C₄C₁Im)X. Abbildung 27 zeigt die Strukturformeln der Kationen der verwendeten ILs. Es wäre denkbar, dass sich die beiden verbrückten Imidazoliumkationen zwischen zwei Zeoball-Anionen oder aber beispielsweise in zwei verschiedenen Fenstern eines Anions anordnen, wie in Abbildung 27 illustriert. Dadurch könnten sie in ihrer Position fixiert sein. Die dadurch geringere Mobilität könnte es ermöglichen, die Kationen in der Struktur zu lokalisieren. Es wurde ein längerer

Linker als in [138] gewählt. Der Schmelzpunkt von **BIL-1a** und **BIL-1b** erhöht sich dadurch bis oberhalb der Reaktionstemperatur von 150 °C. Auch **BIL-2** besitzt bei Raumtemperatur eine sehr hohe Viskosität und wird erst bei 80 °C flüssig, was eine Handhabung in der Handschuhbox unter Inertbedingungen verkomplizierte. Deshalb wurden die ILs nicht als alleiniges Lösungsmittel verwendet, sondern nur, wie bei den anderen Ammoniumsalzen, verschiedene kleinere Mengen der Synthese zugesetzt. Dies hatte jedoch keinen Einfluss und es konnten lediglich Kristalle von Verbindung **7** erhalten werden. Weitere Versuche, beispielsweise unter Variation des Linkers, stehen noch aus.

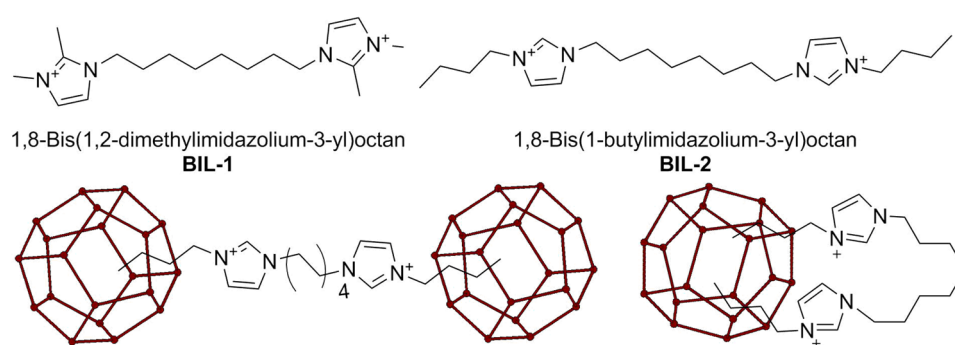


Abbildung 27. Strukturformeln der verwendeten Imidazoliumsalze und Illustration des Konzeptes der Vernetzung der Zeoball-Anionen über die Bikationen.

Als massive Beeinflussung des Reaktionsgeschehens wurde schließlich noch der Zusatz von Polykationen am Beispiel von $\text{Bi}_5[\text{AlCl}_4]_3$ und $[\text{Pt}@\text{Bi}_{10}][\text{AlBr}_4]_4$ untersucht. Diese wurden von ALEXANDER WOLFF aus dem Arbeitskreis von MICHAEL RUCK der TU DRESDEN zur Verfügung gestellt. Mit diesen Experimenten sollte überprüft werden, ob es gelingt, komplexe Polykationen anstelle der IL-Kationen in die Kristallstruktur einzubauen oder gegebenenfalls die Bildungsreaktion direkt zu beeinflussen. Beide Polykationenverbindungen wurden der Synthese ausgehend von $[\text{Cs}_4(\text{H}_2\text{O})_x][\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]$ und $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ mit und ohne Zusatz von dmmp in 1:1-Mischungen von $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})\text{Cl}$ und $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$ beziehungsweise $(\text{C}_4\text{C}_1\text{Im})\text{Cl}$ und $(\text{C}_4\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$ zugesetzt und anschließend bei 120 °C für vier Tage zur Reaktion gebracht.

Darstellung und Kristallstruktur von $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_7[\text{Cs}@\text{Sn}_4@(\text{Ge}_4\text{Se}_{10})_4]$ (**21**)

Die Umsetzung in Gegenwart von dmmp mit $[\text{Pt}@\text{Bi}_{10}][\text{AlBr}_4]_4$ in $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})\text{Cl}/(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$ lieferte $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_7[\text{Cs}@\text{Sn}_4@(\text{Ge}_4\text{Se}_{10})_4]$ (**21**) als gelbe kristalline Blöcke. Verbindung **21** kristallisiert in der kubischen Raumgruppe $P\bar{4}3m$ mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle. Tabelle 15 fasst die kristallografischen Daten zusammen.

Tabelle 15. Kristallografische Daten von **21**.

21	
Raumgruppe	$P\bar{4}3m$
$a / \text{\AA}$	15,458(2)
$V / \text{\AA}^3$	3 693,5(1)
Z	1

Die Molekülstruktur des Anions ist aus vier $[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]$ -**AD**-Einheiten aufgebaut, die über Sn^{II} -Atome miteinander verknüpft sind. Die Ecken des Clusters weisen in die Ecken der kubischen Elementarzelle, wie in Abbildung 28a gezeigt. Dabei liegt die **AD**-Einheit leicht verzerrt vor, was im kubischen Kristallsystem eine Fehlordnung der terminalen Se-Atome (Se1) und der verbrückenden Se-Atome (Se4) hervorruft (Abbildung 28b).

Im Zentrum des Clusters befindet sich ein Cs^+ -Ion. Zwölf Se-Atome umgeben es im Abstand von 4,310(3) Å in Form eines abgestumpften Tetraeders. Die vier Sn^{II} -Atome sind tetraedrisch über den Sechseckfläche dieses Polyeders angeordnet ($\text{Cs}\cdots\text{Sn}^{\text{II}}$ 3,779(2) Å). Diese Anordnung entspricht der eines FRANK-KASPER-Polyeders, wie er in LAVES-Phasen beobachtet wird. Die Koordination des Cs^+ -Ions ist in Abbildung 28c gezeigt.

Insgesamt ergibt sich so das Strukturmotiv eines *pseudo*-P2-Clusters. P2-Cluster sind aus einer $[\text{E}_4\text{M}_{10}]$ -**AD**-Einheit (anti-**AD**-Einheit) im Zentrum aufgebaut. Die vier Flächen dieses Tetraeders sind wiederum von vier $[\text{M}_4\text{E}_{10}]$ -**AD**-Einheiten überkappt. In der Literatur ist bisher nur ein solcher Cluster in isolierter Form bekannt: $[\text{Cu}_{11}\text{In}_{15}\text{Se}_{16}(\text{SePh})_{24}(\text{PPh}_3)_4]$.^[140] Im Falle von Verbindung **21** befindet sich im Zentrum des Clusters keine Anti-**AD**-Einheit, sondern ein Cs^+ -Ion, das

tetraedrisch von vier Sn-Atomen umgeben ist. Das Clusteranion ist in Abbildung 28d und e in zwei verschiedenen Projektionen gezeigt.

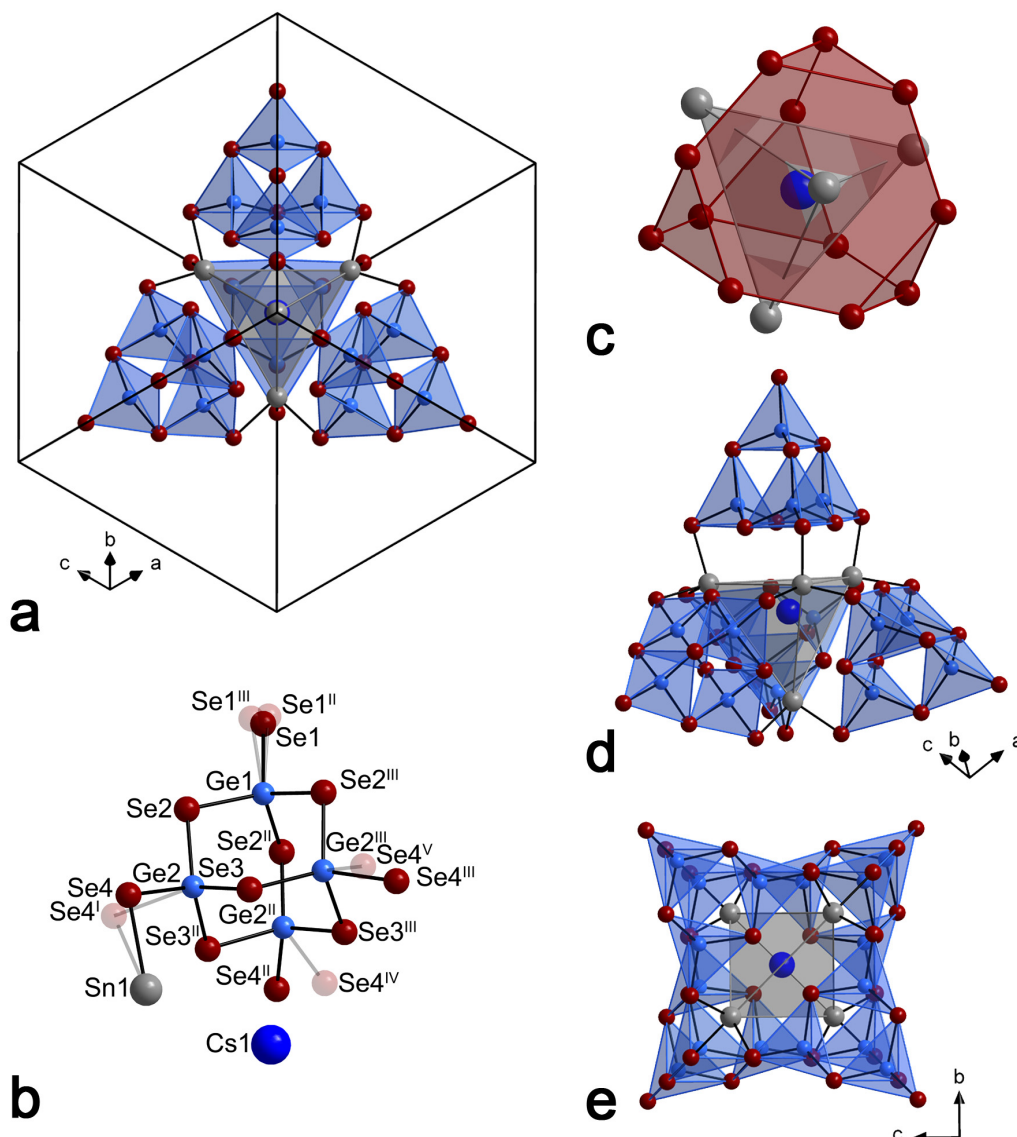


Abbildung 28. a) Elementarzelle von **21** in einer Projektion entlang der C₃-Achse des Clusteranions. b) Illustration der Fehlordnung von Se1 und Se4 (halbtransparent) an Hand einer **AD**-Einheit des Anions mit verbrückendem Sn-Atom und zentralem Cs-Atom (I: z, y, x; II: 1–y, 1–z, x, III: z, 1–x, 1–y, IV: 1–y, 1–x, z, V: x, 1–z, 1–y). c) Koordination des zentralen Cs-Atoms. d) und e) Darstellung des Clusteranions in zwei verschiedenen Projektionen (dunkelblau: Cs, grau: Sn, dunkelrot: Se, hellblau: Ge).

Tabelle 16 vergleicht die Bindungslängen und -winkel in Verbindung **21** mit denen in den literaturbekannten Verbindungen K₄[Ge₄Se₁₀] (**I**),^[141] in dem das freie **AD**-Anion vorliegt, (C₄C₁Im)₂[Ge₄Se₉] (**J**)^[100], welches einen 1D-Strang verknüpfter **AD**-Einheiten enthält und (C₄C₁C₁Im)₂[Ge₄SnSe₁₀] (**K**), in dem **AD**-Einheiten über

Sn^{II}-Atome verknüpft sind.^[100] Die Ge–μ–Se-Bindungslängen in Verbindung **21** sind im Vergleich zu den Verbindungen **I–K** kürzer, die Bindung zu den terminalen Se-Atomen hingegen ist länger als in den Verbindungen **J** und **K** und vergleichbar mit der im isolierten Anion in Verbindung **I**. Aus der Fehlordnung von Se1 und Se4 resultiert eine größere Bandbreite der Se–Ge–Se-Winkel. Die Winkel um die Se-Atome sind ähnlich denen der Literaturverbindungen. Die Sn–Se-Bindungen sind in Verbindung **21** kürzer als in Verbindung **K**, obwohl in beiden Verbindungen über Sn^{II}-Atome verknüpfte [Ge₄Se₁₀]-**AD**-Einheiten vorliegen. Gleichzeitig ist der Bindungswinkel am Sn-Atom stark aufgeweitet. Der kleinere Winkel in Verbindung **K** kann damit erklärt werden, dass das freie Elektronenpaar in Verbindung **21** mit dem Cs⁺-Ion interagiert und somit einen geringeren Raumanspruch besitzt. Dadurch entspricht der Winkel am Sn-Atom nahezu dem idealen Tetraederwinkel. Diese Interaktion erklärt zusätzlich die kürzeren Sn–Se-Bindungen, da die tatsächliche Ladung am Sn-Atom vermutlich größer ist als in Verbindung **K**.

Tabelle 16. Vergleich der Bindungslängen und -winkel in **21** mit denen in den literaturbekannten Verbindungen **I–K**.^[100,141]

Bindungslängen und -winkel	21	I	J	K
Ge–μ–Se / Å	2,342(4) – 2,345(5)	2,351(9) – 2,390(6)	2,338(1) – 2,409(1)	2,311(1) – 2,380(1)
Ge–Se _t / Å	2,271(4)	2,245(9) – 2,282(7)	2,242(1) – 2,246(1)	2,241(1)
Sn–Se / Å	2,654(5)			2,695(8) – 2,707(1)
Se–Ge–Se / °	90,9(2) – 119,4(2)	106,3(1) – 112,1(9)	96,7(5) – 115,2(5)	104,0(5) – 114,1(4)
Se–Sn–Se / °	110,4(2)			85,7(3) – 93,0(3)
M–Se–M / °	92,1(2) – 105,8(2)	105,2(3) – 106,1(2)	99,7(5) – 107,6(5)	93,5(4) – 105,8(4)

Vermutlich liegen als Gegenionen $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})^+$ -Kationen vor, die entlang der Flächen des Supertetraeders so stark fehlgeordnet sind, dass eine Lokalisierung nicht möglich ist.

3.2.3 Vergleichende Betrachtung der Zeoball-Salze 7–16 und 18–20

Zuletzt sollen alle in diesem und im vorherigen Kapitel vorgestellten Verbindungen mit Zeoball-Anionen hinsichtlich ihrer Gemeinsamkeiten und Unterschiede verglichen werden. Dabei werden die beiden bereits in der Literatur bekannten Verbindungen $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_{24}[\text{Ge}_{27,5}\text{Sn}_{32,5}\text{Se}_{132}]$ (**D**) und $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_{24}[\text{Ge}_{24}\text{Sn}_{36}\text{Se}_{132}]$ (**E**) ebenfalls einbezogen. Tabelle 9 gab eine Übersicht über die Zeoball-Salze, zusammen mit den jeweils vorliegenden Kationen und den zugesetzten Auxiliaren.

Auf Grund der schlechten Qualität des Datensatzes von Verbindung **19** soll in der Diskussion der Bindungslängen und -winkel auf diese Verbindung nicht eingegangen werden. Eine genauere Untersuchung der Ge–Se- und Sn–Se-Bindungslängen und der Se–M–Se Bindungswinkel um die Metallatome (vergleiche Tabelle A1 im Anhang) zeigt folgendes: Insgesamt sind die Ge–Se Atomabstände sehr ähnlich, lediglich in Verbindung **15** sind sie deutlich größer als in allen anderen Verbindungen. Die Größe der Sn–Se Abstände variiert stärker. Der größte Sn–Se-Abstand ist immer der eines Sn-Atoms zum μ_3 -Se-Atom innerhalb des Sn_3Se_4 -**d-HCs** und die Aufweitung dieser Bindung geht mit einer Verkipfung des Se-Atoms aus dem **d-HC** einher. Dadurch ist eines der drei Sn-Atome nicht mehr trigonal bipyramidal sondern verzerrt tetraedisch koordiniert, das Se-Atom liegt nicht μ_3 - sondern μ -verknüpfend vor. Besonders groß ist diese Verkipfung in den Verbindungen **8** und **12**, worin der große Sn–Se-Abstand begründet liegt.

Um weitere Hinweise auf die Art der Kationen in den Verbindungen **7–16** und **18–20** zu erhalten, wurde folgendermaßen vorgegangen: Es wurde nur das Anionengerüst in diesen Strukturen kristallografisch verfeinert. Anschließend wurde der verbleibende Hohlraum den die Kationen besetzen mit Hilfe der SQUEEZE-Funktion in SHELXL bestimmt.^[142] Dieser wurde dann mit dem Hohlraum in den literaturbekannten Verbindungen **D** und **E** verglichen, in denen

die Kationen vollständig lokalisiert werden konnten. Eine Division des Hohlraumvolumens durch 24Z ergibt das Volumen, das jedes der zum Ladungsausgleich benötigten Kationen in der entsprechenden Struktur im Mittel einnehmen kann. Diese Werte wurden mit den in der Literatur publizierten Volumina der entsprechenden Imidazoliumkationen verglichen.^[143] Eine genaue Übersicht über die so erhaltenen Zahlenwerte gibt Tabelle A2 im Anhang. Außerdem wurden die Abstände der Clusteranionen bestimmt. Diese sind als Abstände der Schwerpunkte der Clusteranionen zusammen mit den sich ergebenden Polyedern der Anionenpackung im Kristall in Tabelle A3 im Anhang angegeben. In Abbildung 29 sind diese Polyeder gezeigt.

Dabei sind die Anionen nur in Form ihrer Schwerpunkte dargestellt, mit dem als zentral definierten Anion als gelber Kugel. Insgesamt lässt sich die relative Anordnung der Clusteranionen zueinander nach dem Motiv von Kugelpackungen verstehen.

So ordnen sich die nächsten Nachbarn in den Verbindungen **7**, **10**, **11**, **13–15** und **18–20** in Form eines Kuboktaeders an. Zusätzlich gibt es sechs etwas weiter entfernte Nachbarn, die sich wie ein Oktaeder anordnen. Die Clusteranionen in den oben genannten Verbindungen sind also *pseudo*-kubisch flächenzentriert angeordnet. Dabei ist anzumerken, dass hier, wie in allen anderen Zeoball-Salzen, je nach Symmetrie unterschiedlich große Verzerrungen vorliegen.

In Verbindung **9** ist die Anordnung genau umgekehrt. Es gibt sechs nähere Nachbarn, oktaedrisch angeordnet, und zwölf weiter entfernte Nachbarn, kuboktaedrisch angeordnet.

Die Anionen in den Verbindungen **8** und **12** besitzen 14 Nachbarn, die sich wie ein Rhombendodekaeder anordnen, was einer *pseudo*-kubisch innenzentrierten Packung entspricht.

In Verbindung **16** gibt es acht nähere Nachbarn in hexagonal-bipyramidalen Anordnung und acht weitere Nachbarn, die wie ein Quader um das zentrale Anion gepackt sind.

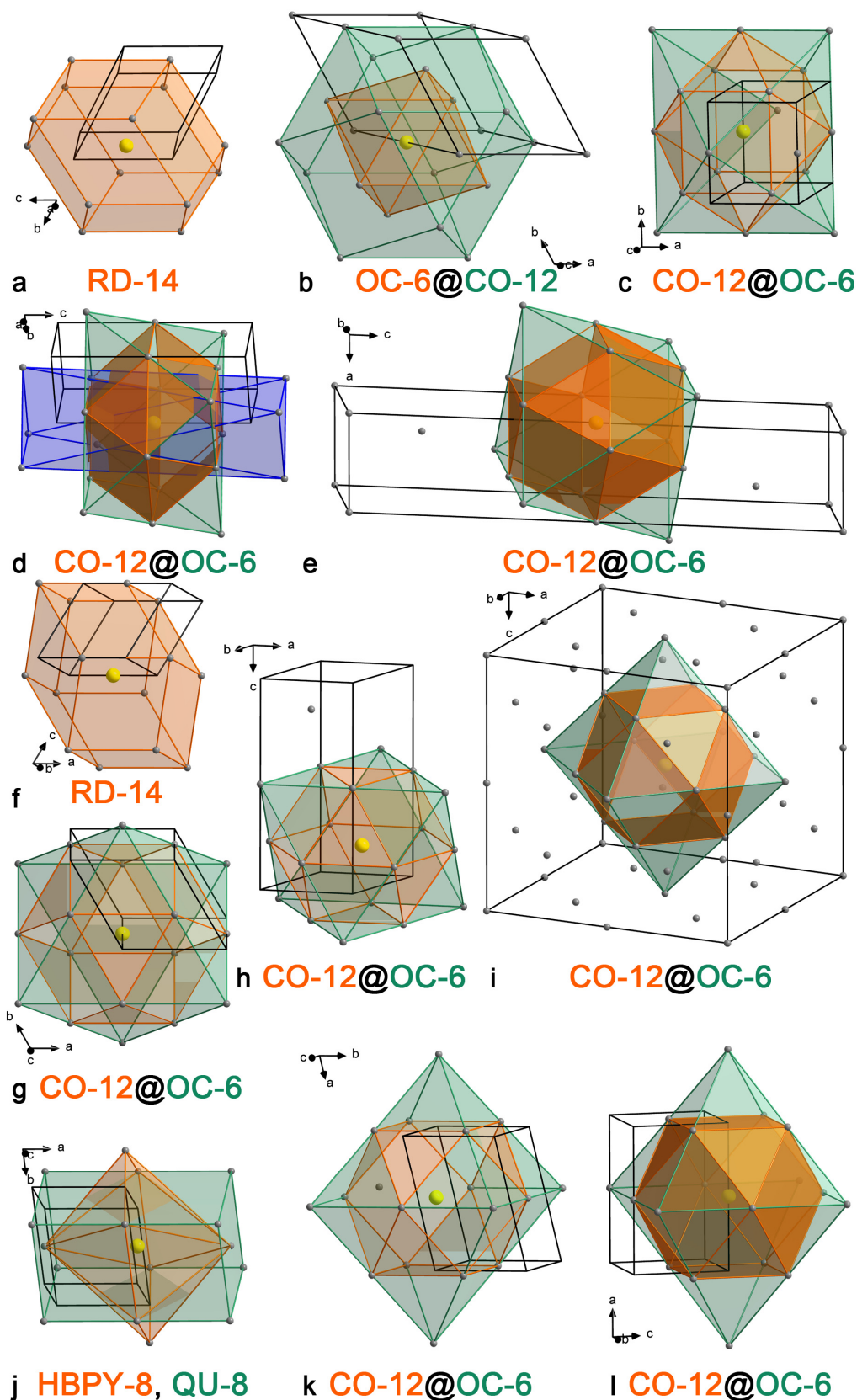


Abbildung 29. Packung der Clusteranionen (dargestellt als Clusterschwerpunkte) im Kristall. a) 8, b) 9, c) 10, d) 11, e) 13, f) 12, g) 15, h) 14, i) 7/18, j) 16, k) 19, l) 20. Die Benennung erfolgt in Anlehnung an Koordinationspolyeder wie folgt: OC-6: Oktaeder; QU-8: Quader; HBPY-8: hexagonale Bipyramide; CO-12: Kuboktaeder; RD-14: Rhombendodekaeder.

Abbildung 30 zeigt eine Auftragung der mittleren Abstände der Clusterschwerpunkte in den verschiedenen Verbindungen, sortiert nach den vorliegenden IL-Kationen (schwarze Polygone). Die Varianz der gemessenen Abstände ist hier in Form von Fehlerbalken angegeben. In einer zweiten Auftragung findet sich das freie Volumen der IL-Kationen sowie das Volumen, das die Kationen in den jeweiligen Verbindungen einnehmen können (blaue Punkte).

Des Weiteren wurden die kürzesten Abstände $d_{\text{Se-Se}}$ zwischen den Clusteranionen verglichen. Bei diesen handelt es sich naturgemäß um Se-Se-Abstände. Eine graphische Darstellung ist in Abbildung 31 gezeigt, eine Auflistung der genauen Zahlenwerte liefert Tabelle A4 im Anhang.

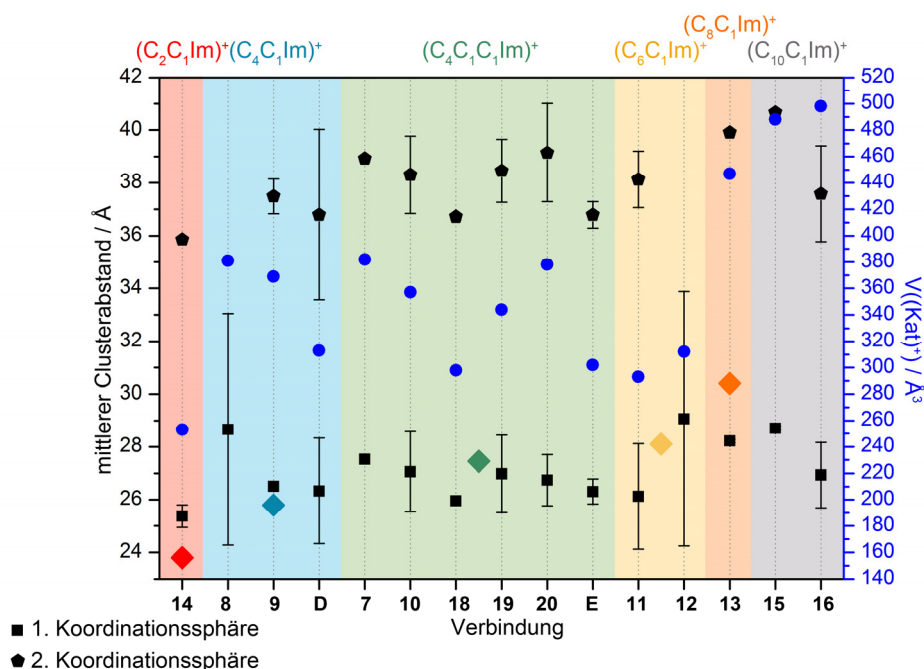


Abbildung 30. In Schwarz: Auftragung des mittleren Abstandes der Clusterschwerpunkte in der 1. (Quadrate) und 2. (Pentagone) Koordinationssphäre der Clusteranionen, sortiert nach IL-Kationen. Die Varianzen der Abstände sind mittels Fehlerbalken angegeben. In Blau: Auftragung des Volumens, das ein Kation in der jeweiligen Verbindung einnehmen kann. Dies wurde aus dem mittels SQUEEZE ermittelten Hohlraum und der Zahl der Kationen nach Anionenladung bestimmt. Das der Literatur entnommene Volumen der Kationen ist in Form von Rauten in der jeweiligen Farbe aufgetragen.^[143]

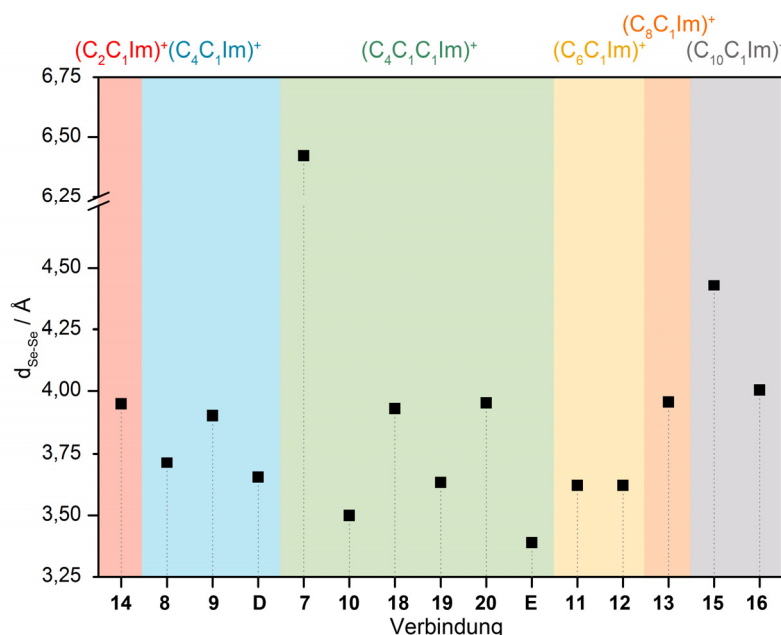


Abbildung 31. Auftragung der kürzesten Abstände zwischen zwei Clusteranionen $d_{\text{Se-Se}}$ für die Verbindungen **7–16**, **18–20**, sowie die literaturbekannten Verbindungen **D** und **E**, sortiert nach IL-Kation.

Grundsätzlich sind bei diesen Vergleichen zwei verschiedene Aspekte zu berücksichtigen. Die bei der Synthese eingesetzten ILs unterscheiden sich im Substitutionsmuster und in der Länge der Alkylkette am Imidazoliumkation. Mit der Länge der Alkylkette nimmt laut Literatur das Volumen des freien Kations zu (vergleiche Tabelle A4 im Anhang).^[143] Diese Kationen können in den Zeoball-Salzen zum Ladungsausgleich herangezogen werden. Entsprechend wäre ein größerer Abstand zwischen den Clusteranionen (Clusterschwerpunkt und kürzester Abstand) mit zunehmender Länge der Alkylkette am Imidazoliumkation zu erwarten.

Wie bereits erwähnt und in Abbildung 29 gezeigt, besitzen die Verbindungen **8** und **12** ein rhombendodekaedrisches Packungspolyeder wie in einer *pseudo*-kubisch innenzentrierten Packung. Die nächsten Nachbarn in den übrigen Verbindungen bilden ein kuboktaedrisches Packungspolyeder wie in einer *pseudo*-kubisch flächenzentrierten Packung (Ausnahme: Verbindung **16**). Die kubisch innenzentrierte Kugelpackung besitzt eine geringere Raumerfüllung als die kubisch flächenzentrierte Kugelpackung. Daher wäre zu erwarten gewesen, dass den Kationen in den Verbindungen **8** und **12** ein größeres Volumen zur Verfügung steht.

Es zeigt sich jedoch, dass sich kein eindeutiger Trend feststellen lässt. Unabhängig vom verwendeten IL-Kation beobachtet man für alle Salze einen ähnlichen Abstand der Clusterschwerpunkte. Der jeweils kürzeste Clusterabstand einer jeden Verbindung unterscheidet sich von denen der anderen Verbindungen um maximal 2 Å. Die längsten Abstände weisen die Verbindungen **8**, **12**, **13** und **15** auf. Dieser größere Abstand in den Verbindungen **8** und **12** korreliert mit der beobachteten Packung.

Ein größeres, den Kationen zur Verfügung stehendes, Volumen wird hingegen nicht beobachtet. Vergleicht man die Volumina aller Verbindungen so kann man folgendes feststellen: Verbindung **14** besitzt das kleinste Volumen. Die Verbindungen **11**, **12** und **18** sowie die literaturbekannten Verbindungen **D** und **E** weisen ein ähnliches Volumen auf. Die übrigen Verbindungen zeigen ein deutlich größeres Volumen. Gleichzeitig zeigen gerade die Volumina der $(C_4C_1C_1Im)^+$ -Salze eine große Varianz.

Die Untersuchung der kürzesten Abstände zwischen den Clusteranionen lässt einen groben Trend erkennen: Die Abstände der Salze mit $(C_2C_1Im)^+$ -, $(C_4C_1Im)^+$ - und $(C_4C_1C_1Im)^+$ -Kationen sind ähnlich, mit zunehmender Länge der Alkylkette werden sie größer. Besonders kleine Abstände finden sich in den Verbindungen mit niedrig symmetrischen Kristallsystemen (triklin: **8**, **D**, **10**, **12**, **16**; monoklin: **19**, **E**). Verbindung **7** weicht von diesem Trend ab und besitzt einen fast doppelt so großen Abstand wie die übrigen Verbindungen.

Zur Erklärung der beobachteten Abstände und Volumina können verschiedene Ansätze herangezogen werden. Erstens kann die unterschiedliche Substitution am Imidazolium-Kation eine Rolle spielen. Dazu passt, dass im $(C_2C_1Im)^+$ -Salz **14** der beobachtete Abstand am kleinsten ist. Der geringe Abstand in Verbindung **11** mag darin begründet liegen, dass Hexylreste möglicherweise den inneren Hohlraum des Anions besonders gut ausfüllen. Dies bedingt ein geringes Restvolumen zwischen den Clusteranionen. Eine Octyl- oder Decylkette hingegen scheint zu lang zu sein, um den inneren Hohlraum des Anions auszufüllen. Außerdem besitzen diese Ketten auf Grund ihrer Länge eine hohe Flexibilität und beanspruchen daher mehr Raum. Dies erklärt den vergleichsweise großen Abstand in den Verbindungen **13**, **15** und **16**. Die $(C_4C_1C_1Im)^+$ -Substitution

hingegen scheint besonders flexibel zu sein, wodurch die große Varianz der Volumina der entsprechenden Verbindungen erklärt werden kann. So konnte an Hand von Verbindung **10** gezeigt werden, dass sich dieses Kation auch komplett im Inneren eines Anions anordnen kann, was jedoch keinen Einfluss auf die beobachteten Abstände hat. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass dieses Vorliegen des Kations im Inneren in anderen Verbindungen ebenfalls der Fall ist.

Zweitens wäre grundsätzlich das Vorliegen anderer Kationen möglich. In allen Verbindungen können an Stelle der Imidazolium- auch (dmmpH)⁺-Kationen vorliegen. In Verbindung **18** können [NMe₄]⁺- (abgeschätztes Volumen mittels CALC SOLV in PLATON: 128 Å³) und in Verbindung **20** [K(18-Krone-6)]⁺-Kationen (für 18-Krone-6 abgeschätztes Volumen: 357 Å³) die IL-Kationen zumindest teilweise ersetzen.^[142] Für Verbindung **18** würde daraus ein deutlich geringeres Kationenvolumen resultieren.

Drittens ist die Cokristallisation ganzer Verbindungen wie (C_n(C₁)C₁Im)X (X= Cl, [BF₄]) nicht auszuschließen. Dies konnte in den Verbindungen **9** oder **22** (siehe unten) beobachtet werden. Damit sollte eine Erhöhung des Restvolumens einhergehen. Im Falle von Verbindung **9** führte dies jedoch zu keiner signifikanten Abweichung der Werte.

Viertens muss das in den Verbindungen vorliegende Kristallsystem berücksichtigt werden. Je niedriger die Symmetrie ist, desto größer ist die Anzahl an Freiheitsgraden und damit die strukturelle Flexibilität. Dies erklärt die besonders kurzen Abstände in den Verbindungen, die triklin oder monoklin kristallisieren.

Zuletzt soll die große Diskrepanz des kürzesten Abstandes der strukturell verwandten Verbindungen **7** und **18** erläutert werden. In Verbindung **7** besitzen alle Anionen entlang der kristallografischen Achse die gleiche Ausrichtung. Eine gedankliche Drehung der Clusteranionen führt dazu, dass diese näher zusammenrücken können, was in Verbindung **18** beobachtet wird. Die Elementarzelle von Verbindung **18** (V = 395 288 Å³) zeigt eine deutliche Verkleinerung um 16,5% gegenüber der achtfachen Elementarzelle von Verbindung **7** (V = 473 600 Å³). Die Verdichtung von Strukturen durch Rotation, Verkipfung oder Verzerrung wird auch in der Literatur beobachtet. So verschwindet der große Hohlraum des ReO₃-Strukturtyps, in dem eckenverknüpfte

ReO_6 -Oktaeder vorliegen, bei Verdrehung der Oktaeder entlang der Raumdiagonalen der Elementarzelle. Die Oktaeder rücken näher aufeinander zu, bis im Extremfall der RhF_3 -Strukturtyp vorliegt. Weitere Verdrehung führt zu einer „überdichten“ Packung, wie sie im Calcit CaCO_3 beobachtet wird (Abbildung 32).^[144]

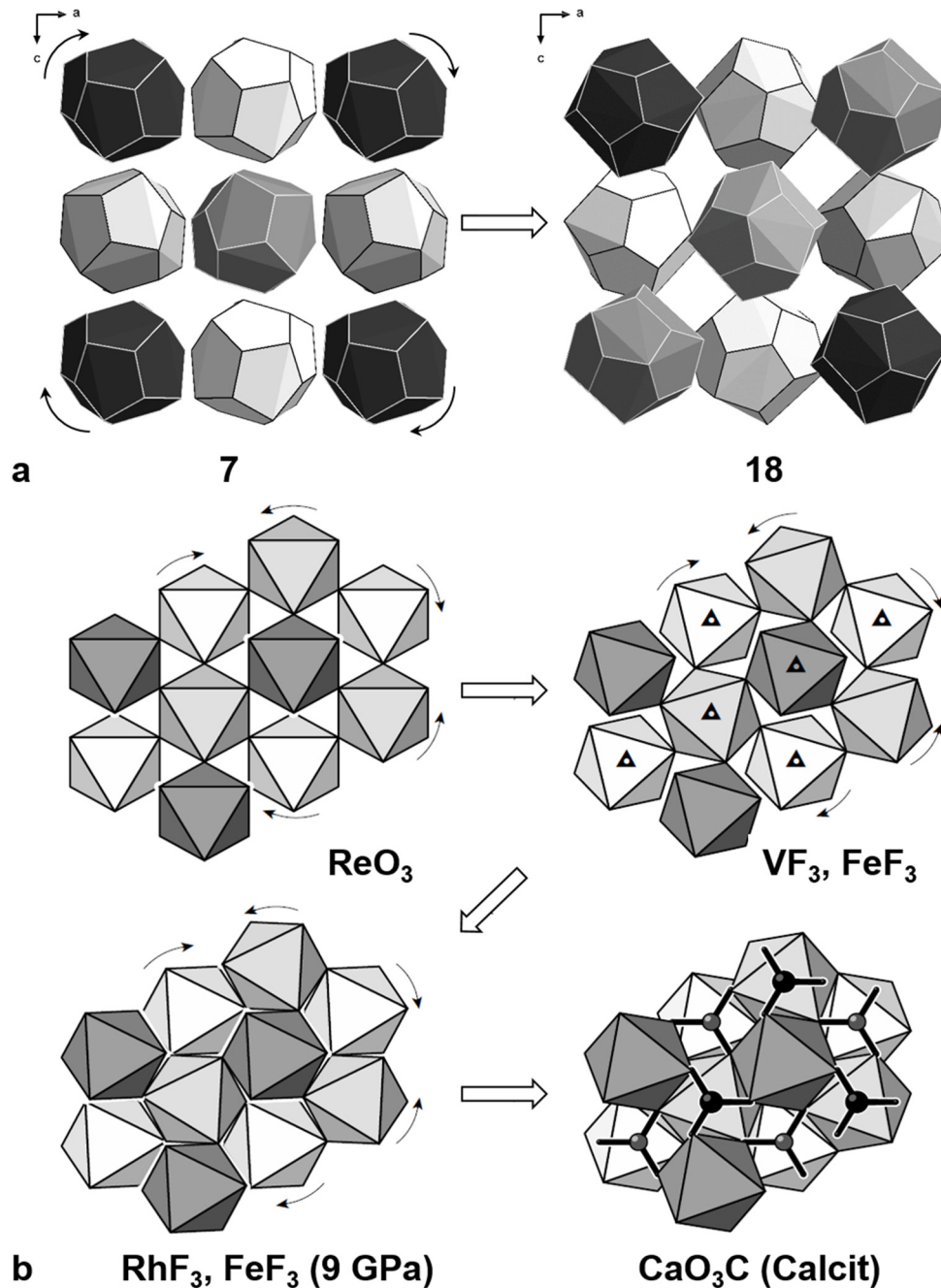


Abbildung 32. a) Die Verbindungen **7** und **18** lassen sich durch Veränderung der Anionenorientierung ineinander überführen. b) Eine ähnliche Verdichtung der Struktur findet man auch in der Literatur bei Übergang vom ReO_3 -Strukturtyp über den RhF_3 -Strukturtyp hin zu Calcit (Bild entnommen aus [144]).

Auch diese ausführliche Analyse lässt keine genaueren Rückschlüsse zu, ob verschiedene Kationen oder auch Cokristallisate in den diskutierten Salzen vorliegen.

3.2.4 Zeoball-Salze als Edukte in ionothermalen Umsetzungen

Auf Grund seines großen Hohlraums im Inneren ist das Zeoball-Anion in der Lage, Gastmoleküle einzulagern, wie es in Verbindung **10** mit vier Kationen im Inneren auch schon gezeigt wurde. Als Folge davon könnten die Zeoball-Anionen als Nanoreaktor fungieren, von denen einige andere in der Literatur bekannt sind.^[145] Der Hohlraum ist im Allgemeinen von Alkylketten der Kationen oder gar ganzen Kationen besetzt. Die Kationen können in den Verbindungen auf Grund ihrer Fehlordnung jedoch nur schwer lokalisiert werden, was für ihre hohe Mobilität spricht und einen Austausch ermöglichen könnte. Desweiteren sollte die Möglichkeit bestehen, die 24fach negativ geladenen Anionen beispielsweise über Metallkationen oder deren Komplexe weiter zu vernetzen. Der Einbau von Polyselenideinheiten sollte eine Verzerrung der Anionenstruktur beispielsweise zu einem Ellipsoid ermöglichen. Deshalb soll im Folgenden der Einsatz des Zeoball-Anions als Edukt in Folgereaktionen beschrieben werden.

Die hohe Ladung des Anions verhindert allerdings das zersetzungsfreie Lösen in allen gängigen Lösungsmitteln. Da auch das Entfernen anhaftender IL von den Kristallen nicht gut funktioniert, ist die Isolierung und anschließende weitere Umsetzung unter anderen Bedingungen erschwert. Am besten lassen sich Fremdstoffe entfernen, wenn der Inhalt einer Ampulle nach der Reaktion in einer Lösung von $(C_4C_1C_{1m})Cl$ in entgastem Wasser suspendiert wird und die Lösung anschließend nach Absetzen der Kristalle, aber vor dem Absetzen der Nebenprodukte entfernt wird. Ohne diese Vorgehensweise scheinen diese Verbindungen zu degradieren. Allerdings gelingt die Abtrennung von Nebenprodukten auf diese Art und Weise nur bei Synthesen, bei denen wenig Nebenprodukt anfällt. Außerdem ist es unmöglich, auf diese Weise die Kristalle vollständig von IL zu befreien, da letzte Reste der Lösung immer unter Hochvakuum entfernt werden müssen und sich dann Rückstände der IL auf der Oberfläche der Kristalle ablagern.

Auf Grund der oben genannten Schwierigkeiten wurden weitere Umsetzungen des Zeoball-Anions *in situ* und ausschließlich unter Ionothermalbedingungen durchgeführt. Dabei wurden die Ampullen im Handschuhkasten geöffnet, mit dem entsprechenden Auxiliar versetzt, erneut abgeschmolzen und anschließend im Ofen erhitzt. Nur in ausgewählten Fällen wurde die Verbindung isoliert und nach Austausch des Reaktionsmediums beispielsweise gegen ILs in einem anderen Mischungsverhältnis erneut zur Reaktion gebracht.

Alle Reaktionen wurden ausgehend von Verbindung **7** durchgeführt. Die Reaktionen lassen sich folgendermaßen einteilen.

(1) Austausch des Reaktionsmediums und Umsetzung in einem neuen IL-Mischungsverhältnis.

Die Kristalle wurden zunächst durch Suspendieren in Dichlormethan und anschließendes, schnelles Entfernen des Lösungsmittels isoliert. Eine zumindest partielle Zersetzung der Substanz konnte auch hier nicht verhindert werden. Anschließend erfolgte eine erneute Umsetzung in (C₄C₁C₁Im)Cl, (C₄C₁C₁Im)[BF₄] oder einer 1:1-Mischung der beiden ILs ohne weitere Zusätze oder unter Zusatz der Amine dmmp, *en* oder hda. Als Reaktionstemperaturen wurden 100 °C, 120 °C, 135 °C oder 150 °C gewählt. Dabei wurde festgestellt, dass eine Reaktionstemperatur von mindestens 120 °C benötigt wurde. Bei 100 °C fand entweder keine optische Veränderung oder eine Zersetzung in pulverförmige Produkte statt. Bei 120 °C konnte nach Erhitzen in (C₄C₁C₁Im)Cl ohne Amin oder unter Zusatz von dmmp oder hda Verbindung **7** isoliert werden, nach Zusatz von *en* wandelte sich Verbindung **7** in Verbindung **F** um. Diese Umwandlung in Verbindung **F** in Gegenwart von *en* in verschiedenen IL-Mischungen wurde auch bei 150 °C beobachtet. Die Zugabe von *en* anstelle von dmmp zu einer Mischung von [K₄(H₂O)₃][Ge₄Se₁₀] und SnCl₄·5H₂O in (C₄C₁C₁Im)[BF₄] führte ebenfalls zur Bildung von Verbindung **F**.^[100] Der Zusatz von *en* hat hier den gleichen Effekt unabhängig von den Edukten. Das Zeoball-Anion könnte als Zwischenstufe interpretiert werden.

(2) Umsetzungen von Verbindung 7 mit anderen Aminen oder Ammoniumsalzen analog der in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Reaktionen.

Parallel zur Umsetzung der Edukte zur Bildung von Zeoball-Salzen unter Zusatz der in Kapitel 3.2.2 genannten Amine oder Ammoniumsalze wurden diese auch den fertigen Zeoball-Salzen zugesetzt. Der Zusatz von Ammoniumsalzen zur Reaktionsmischung führte weder bei 120 °C noch bei 150 °C zu sichtbaren Veränderungen in den Ampullen. Das Zeoball-Anion ist also nicht allein durch eine erhöhte Temperatur und den Zusatz von Ammoniumsalzen zur Reaktion zu bringen.

Durch den Zusatz anderer Amine konkurrierten diese mit dem bereits in der Reaktionsmischung vorhandenen dmmp. Mit tmdp, Triethylamin und Dimethylethylamin war nach Erhitzen auf 120 °C nur Verbindung 7 zu isolieren. Die genannten Amine hatten somit den gleichen Effekt wie dmmp oder keinen Effekt auf die Produktbildung. Mit 4,7,10-Trioxa-1,13-tridecandiamin und 1,3-Diaminopropan kam es zur Umwandlung in Verbindung F, diese Amine dominierten also die Produktbildung. Mit hda wurden orangefarbene Plättchen erhalten, deren Qualität allerdings keine röntgenografische Charakterisierung zuließ. Mit den übrigen getesteten Aminen tmdp, Dytex Diamin und tmeda wurden keine Kristalle erhalten. Eine Reaktionstemperatur von 150 °C unterdrückte für alle Amine die Kristallbildung. Durch den Aminzusatz wird deutlich, dass es durchaus möglich ist, den Zeoball unter entsprechenden Bedingungen in andere Verbindungen zu transformieren, allerdings konnten keine bis dato unbekannten Phasen isoliert werden.

(3) Änderung des Ge/Sn/Se Verhältnisses durch Zusatz von elementarem Selen (grau) oder der entsprechenden Metallchloride

Hintergrund dieser Reaktionen war die Möglichkeit, die Zeoball-Anionen weiter zu vernetzen oder aber die Molekülstruktur selbst zu beeinflussen beispielsweise durch Erweiterung hin zum Ellipsoid. Hierbei wurden zwei verschiedene Reaktionswege gewählt. Zum einen wurden die Kristalle von Verbindung 7 durch Waschen mit Dichlormethan zunächst isoliert und anschließend in $(C_4C_1C_{1Im})Cl$, $(C_4C_1C_{1Im})[BF_4]$ oder der 1:1-Mischung unter Zusatz von $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ in Gegenwart von Aminen bei 120 °C und 150 °C umgesetzt. Die Zugabe von *en*

zersetzte Verbindung **7** und führte bei 120 °C zur Bildung von Verbindung **F** in $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})\text{Cl}$ und in der 1:1-Mischung zur Bildung von $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_4[\text{Sn}_6\text{Se}_{14}]$ (**L**)^[36,110] mit **(d-HC)_{DC}**-Struktur neben $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_4[\text{Sn}_6\text{Se}_{14}]$ (**B**)^[36] mit **(d-HC)_{2D-reg}**-Struktur der Anionen. Bei 150 °C entstanden in $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})\text{Cl}$ Kristalle von $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_8[\text{Sn}_{18}\text{Se}_{40}]$ (**M**)^[110], einer Verbindung mit einem anionischen 3D-Netzwerk. In $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$ entstand bei Zusatz von *en* Verbindung **L** und mit *hda* kristallisierte Verbindung **F** in der 1:1-Mischung.

Der Zusatz von K_2Se oder SnCl_2 zu Kristallen von Verbindung **7** hatte keinen Effekt, es konnten auch nach erneuter Ionothermalreaktion lediglich Kristalle von Verbindung **7** beobachtet werden. Der Zusatz von grauem Selen zu einer Mischung aus $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]$, $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und *dmmp* in $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})\text{Cl}/(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$ (1:1) unterdrückte die Kristallbildung, der Zusatz auf bereits gebildeten Kristalle von Verbindung **7** führte nicht zu einer merklichen Veränderung der Verbindung. Durch röntgenpulverdiffraktometrische Untersuchungen des Ampulleninhalts nach der Reaktion konnte neben Verbindung **7** Kaliumchlorid sowie graues Selen nachgewiesen werden.

(4) Zusatz von Übergangs- oder Hauptgruppenmetallverbindungen

In dieser Untersuchungsreihe wurde der Zusatz einiger Übergangsmetallsalze oder -komplexe getestet: $[\text{Mn}(\text{ac})_2]$, $[\text{Zn}(\text{ac})_2]$, $[\text{Zn}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$, CdCl_2 , $[\text{Cd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$, AgCl , $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$, Ag_2O , $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$ oder $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$. Keiner der Zusätze führte jedoch zur Bildung neuer Verbindungen, teilweise fand eine Zersetzung der Zeoball-Kristalle in schwarze Abbauprodukte statt. In allen Ampullen konnten aber auch nach ionothermaler Behandlung noch Kristalle von Verbindung **7** nachgewiesen werden. Nach Zusatz von Hauptgruppenverbindungen wie InCl_3 oder Bi-Halogeniden konnte lediglich Verbindung **7** beobachtet werden.

Es lässt sich festhalten, dass es schwierig zu sein scheint, Salze, die das Zeoball-Clusteranion (hier Verbindung **7**) enthalten, wieder in Lösung zu bringen, sei es durch Isolierung der erhaltenen Kristalle und anschließende Umsetzung in einem neuen Reaktionsmedium oder in *in-situ*-Umsetzungen. Viele Auxiliare haben dabei keinen sichtbaren Einfluss. Die Gegenwart von *dmmp* dominiert die Reaktion und es kann lediglich Verbindung **7** isoliert werden. Dass es grundsätzlich möglich ist,

Verbindung **7** in andere Verbindungen zu transformieren konnte beispielsweise durch Zusatz von *en* oder $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ unter den geeigneten Reaktionsbedingungen gezeigt werden. Reaktionen unter Erhalt des Clusteranions zum Beispiel in Kation-Austausch-Reaktionen oder Vernetzungsreaktionen konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht gezeigt werden.

3.3 Untersuchung des Reaktionsraums Ge/Sn/Se und Erweiterung auf Schwefel

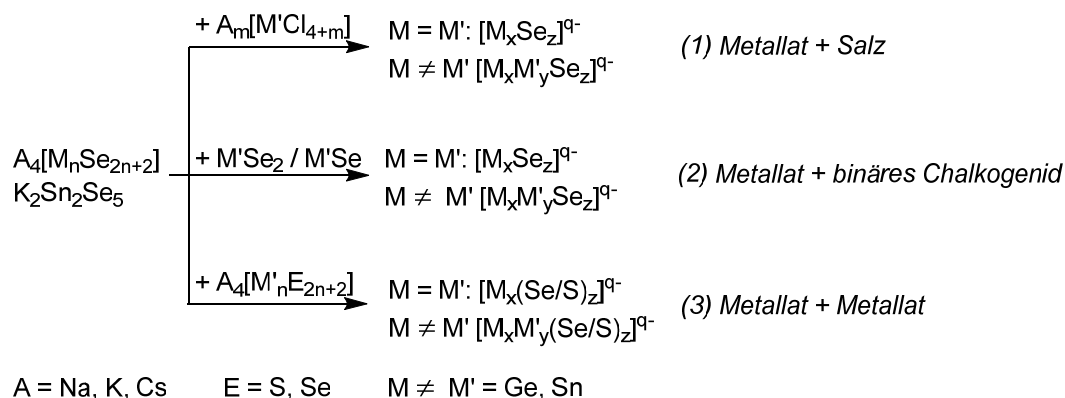
In Kapitel 3.2.1 wurden bereits verschiedene Syntheserouten vorgestellt, die den Zugang zu Zeoball-Salzen erlauben. Es wurde gezeigt, dass die Umsetzung nicht nur nach der Literatursynthese ausgehend von $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]$ und $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ gelingt,^[97] sondern auch bei Verwendung von $\text{K}_2[\text{SnCl}_6]$, $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_2[\text{SnCl}_6]$ und $\text{K}_2[\text{Sn}_2\text{Se}_5]$ als Sn^{IV} -Quellen. Dabei wurde festgestellt, dass abhängig vom verwendeten Edukt die Reaktivität der Reaktionsmischung durch Wahl eines geeigneten Anionen-Verhältnisses von Cl^- und $[\text{BF}_4]^-$ -Ionen in den ILs justiert werden kann.

Durch Verwendung verschiedener Ge- oder Sn-Verbindungen als Edukte sollte überprüft werden, ob es möglich ist, ein genaueres Verständnis über die Reaktivitäten dieser Verbindungen in ILs zu erhalten. Es wurden einfache Salze der Form MCl_x ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}$), Metallate mit molekularen Anionen der Form $[\text{M}_y\text{E}_z]^{4-}$ oder mit ausgedehnten Anionennetzwerken wie in $\text{K}_2[\text{Sn}_2\text{Se}_5]$ oder auch die binären Phasen MSe oder MSe_2 verwendet. Es wurden drei verschiedene Reaktionspfade gewählt, ausgehend von den Selenidometallaten $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_4][\text{SnSe}_4]$, $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]$ oder $\text{K}_2[\text{Sn}_2\text{Se}_5]$.

Weg 1 in Schema 2 zeigt die Umsetzung dieser Verbindungen mit Sn^{II} -, Sn^{IV} - oder Ge^{IV} -Chlorid oder den entsprechenden Chloridometallaten. Dies ermöglicht prinzipiell den Zugang zu binären Metallaten mit Anionen der Zusammensetzung $[\text{M}_x\text{Se}_y]^{q-}$ oder solchen mit ternärer Zusammensetzung $[\text{M}_x\text{M}'_y\text{Se}_z]^{q-}$.

Die molekularen Metallate wurden zudem mit einfachen, binären Germanium(II/IV)seleniden umgesetzt (Weg 2 in Schema 2).

Zuletzt wurden zwei verschiedene Metallate miteinander umgesetzt, wobei es sich um Metallate mit molekularen Anionen oder um $\text{K}_2[\text{Sn}_2\text{Se}_5]$ handelte. Zusätzlich wurde mit $[\text{Na}_4(\text{H}_2\text{O})_{14}][\text{SnS}_4]$ eine weitere Chalkogenidkomponente eingesetzt (Weg 3 in Schema 2). Jeder Reaktionsmischung wurden 50 μL dmmp zugesetzt. Das Verhältnis zwischen $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})\text{Cl}$ und $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$ wurde variiert. Die Reaktionen wurden bei 120 °C und 150 °C durchgeführt.



Schema 2. Untersuchung des Ge/Sn/Se-Reaktionsraums über drei verschiedene Reaktionspfade.

Tabelle 17 zeigt eine Übersicht über die Untersuchungsreihe.

Tabelle 17. Übersicht über die Reaktionen im Reaktionsraum Ge/Sn/Se. Rechte obere (linke untere) Ecke jeder Zelle: maximal benötigte $(C_4C_1C_1Im)Cl$ -Menge zur Bildung von Kristallen bei 120 °C (150 °C), für Details vergleiche Farbcode. Graue Felder: Es wurden keine Kristalle erhalten. Weiße Felder: Die Reaktion wurde nicht durchgeführt.

120 °C	$K_4SnSe_4 \cdot 4H_2O$	$K_4Sn_4Se_{10} \cdot xH_2O$	$K_2Sn_2Se_5$	$SnCl_4 \cdot 5H_2O$	$K_2[SnCl_6]$	$SnCl_2$	$GeCl_4$	$GeSe$	$GeSe_2$
150 °C									
$K_4Ge_4Se_{10} \cdot 3H_2O$									
$K_4SnSe_4 \cdot 4H_2O$									
$K_2Sn_2Se_5$									

5	10	15	20	25	x 10 mg $(C_4C_1C_1Im)Cl$
---	----	----	----	----	---------------------------

In Tabelle 17 ist die jeweils verwendete Menge an $(C_4C_1C_1Im)Cl$ eingetragen. Dabei entspricht die Differenz zu 500 mg immer der Menge an $(C_4C_1C_1Im)[BF_4]$. Es handelt sich dabei bereits um optimale Mischungsverhältnisse bezüglich der Produktmenge und -qualität. Teilweise wurden in Abhängigkeit vom $(C_4C_1C_1Im)Cl$ -

Gehalt auch unterschiedliche Verbindungen isoliert. In diesen Fällen ist der jeweils höchste $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})\text{Cl}$ -Gehalt angegeben, für den Kristalle für die jeweilige Reaktionsmischung erhalten werden konnten. Die Kristalle wurden mittels Einkristallstrukturanalyse und Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Die Ergebnisse davon, sowie Fotos der Ampullen nach der Ionothermalreaktion und das eingesetzte Eduktverhältnis sind im Anhang aufgeführt (Kapitel 8.3 auf Seite 184).

3.3.1 Ergebnisse der Umsetzungen nach Weg 1

Ausgehend von $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]$ konnten nur bei der Umsetzung mit SnCl_2 im Rahmen dieser Studie keine Kristalle erhalten werden, während alle anderen Kombinationen die Isolation kristalliner Verbindungen erlaubten, nämlich der Verbindungen **7**, **E** und **F**. In der Literatur war allerdings auch von einer erfolgreichen Umsetzung mit SnCl_2 berichtet worden. Nach dieser ließ sich Verbindung **K** isolieren, in der $[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]$ -**AD**-Einheiten über dreifachkoordinierte Sn-Atome zu einer Kette verknüpft sind.^[100] Ein möglicher Grund, warum im vorliegenden Fall keine isolierbaren Produkte entstanden, mag die erhöhte Redoxaktivität von SnCl_2 sein. Mit Ausnahme der Synthese des Zeoball-Salzes **7**, die bei beiden Reaktionstemperaturen gelang, aber bei 120 °C höhere Ausbeuten liefert, waren alle Umsetzungen ausgehend von $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]$ nur bei 150 °C erfolgreich.

Ähnliches wurde bei $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_4][\text{SnSe}_4]$ beobachtet. Auch hier gelang die Umsetzung mit $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_2[\text{SnCl}_6]$ bei 120 °C und 150 °C. Alle anderen Synthesen lieferten nur bei 150 °C einkristalline Verbindungen. Möglicherweise ist die Löslichkeit der Edukte bei dieser Temperatur besser. Bei 120 °C entstanden bei der Umsetzung von $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_4][\text{SnSe}_4]$ sowohl mit $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ als auch mit $\text{K}_2[\text{SnCl}_6]$ für alle Mischungen von 0 bis 250 mg $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})\text{Cl}$ immer hexagonale orangefarbene Plättchen von Verbindungen der Zusammensetzung $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_{16}[\text{Sn}_{24}\text{Se}_{56}]$ beziehungsweise $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_4[\text{Sn}_6\text{Se}_{14}]$ (**B**), die beide eine **(d-HC)_{2D-reg}**-Struktur besitzen, aber in unterschiedlichen Strukturen auskristallisieren.^[36,110]

Hierbei fällt auf, dass das Cl^- abermals einen Einfluss auf die Reaktivität zu haben scheint: In beiden Fällen entstanden in allen Mischungen (bis zur 1:1-Mischung) Kristalle, für die Umsetzungen mit $\text{K}_2[\text{SnCl}_6]$ lieferte aber eine geringere Menge an $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})\text{Cl}$ die optimalen Bedingungen. Bei 150 °C wurden nur noch geringe Mengen $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})\text{Cl}$ (bis zu 50 mg) benötigt und es entstanden bei Umsetzung mit beiden Sn^{IV} -Salzen orangefarbene stäbchenförmige Kristalle der Verbindung $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_8[\text{Sn}_{18}\text{Se}_{40}]$ (**M**), die eine 3D-Netzwerkstruktur besitzt.^[100] Die Umsetzung von $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_4][\text{SnSe}_4]$ mit SnCl_2 ergab bei einem $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})\text{Cl}$ -Gehalt von bis zu 150 mg orangefarbene Kristalle von $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_4[\text{Sn}_6\text{Se}_{14}]$ (**B**).^[36] Die Gegenwart von Cl^- -Anionen scheint also die Reaktion zu unterstützen und die Kristallbildung zu fördern, bei 150 °C mag dies aber weniger entscheidend sein.

Bei Umsetzung von $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_4][\text{SnSe}_4]$ und $\text{K}_2[\text{SnCl}_6]$ in einer Mischung aus 50 mg $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})\text{Cl}$ und 450 mg $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$ bei 150 °C konnte neben Verbindung **M** – in deutlich geringeren Ausbeuten – eine weitere Verbindung isoliert werden, nämlich rote Nadeln der Verbindung $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_5[\text{Sn}_9\text{Se}_{20}][\text{BF}_4]$ (**22**).

Kristallstruktur von $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_5[\text{Sn}_9\text{Se}_{20}][\text{BF}_4]$ (**22**)

Verbindung **22** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle, die kristallografischen Daten sind in Tabelle 18 zusammengefasst.

Tabelle 18. Kristallografische Daten von **22**.

22	
Raumgruppe	$P2_1/n$
$a, b, c / \text{\AA}$	13,878(1), 20,365(2), 31,026(2)
$\beta / ^\circ$	91,3(2)
$V / \text{\AA}^3$	8 766,5(1)
Z	4

Verbindung **22** besitzt ebenfalls ein ausgedehntes $[\text{Sn}_9\text{Se}_{20}]^{4-}$ -Anionennetzwerk, allerdings mit einer neuen Topologie/Konnektivität. Damit geht einher, dass in Verbindung **22** ein zusätzliches Molekül $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$ pro Formeleinheit kokristallisiert. Das $[\text{Sn}_9\text{Se}_{20}]$ -Netzwerk ist aus verzerrten **d-HC**-Einheiten

aufgebaut, die auf drei verschiedene Arten verknüpft sind (Abbildung 33). Entsprechend ergeben sich drei verschiedene Sorten von **d-HC**-Einheiten, die in Abbildung 33 unterschiedlich eingefärbt sind. Die „roten“ **d-HC**-Einheiten sind über zwei μ -Se-Brücken mit zwei um 180° gedrehten, ebenfalls „roten“ **d-HC**-Einheiten verknüpft und bilden so eine Zickzackkette. Zusätzlich sind sie mit einer „gelben“ **d-HC**-Einheit über eine μ -Se-Brücke verbunden. Die Verknüpfung zu einer „blauen“ **d-HC**-Einheit ist komplizierter: Das μ_3 -Se-Atom eines des „roten“ **d-HCs** ist gleichzeitig Teil der Brücke zu einer „blauen“ **d-HC**-Einheit, zusätzlich liegt eine weitere μ -Se-Brücke vor. Die „blauen“ und „gelben“ **d-HC**-Einheiten sind wiederum durch zwei μ -Se-Brücken zu Zickzackketten verknüpft.

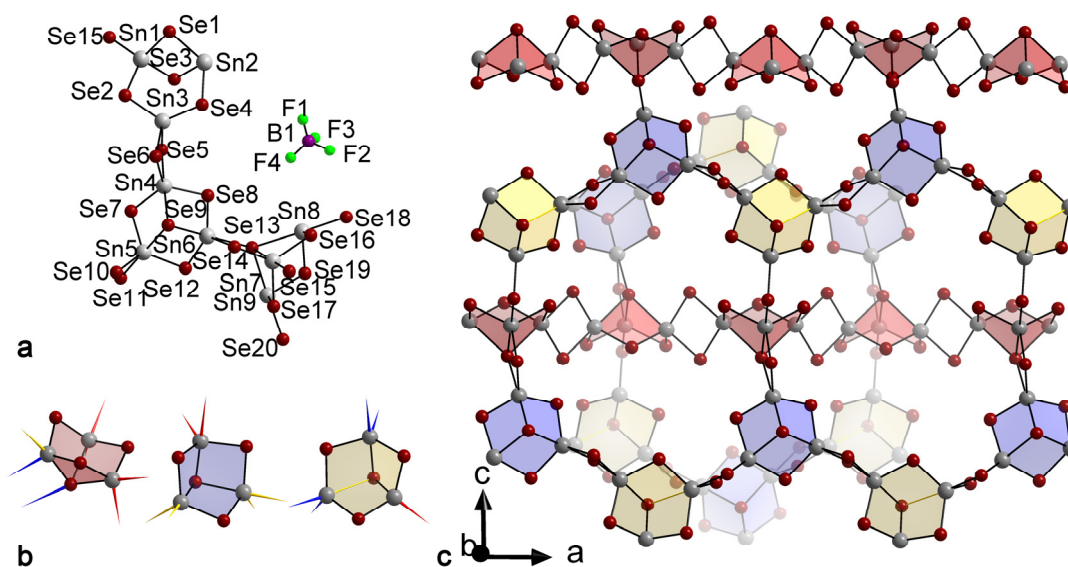


Abbildung 33. a) Darstellung des anionischen Teils der asymmetrischen Einheit mit Atombezeichnungen in **22**. b) Darstellung der **d-HC**-Einheiten, die auf drei verschiedene Arten verknüpft sind, dargestellt in unterschiedlichen Farben. Die Verknüpfung zu den anderen Einheiten ist durch Bindungen in der gleichen Farbe dargestellt. c) Darstellung der Netzwerktopologie in **22**. (grau: Sn, dunkelrot: Se, hellgrün: F, violett: B).

Auf diese Art und Weise entstehen Ringe, die aus acht **d-HC**-Einheiten bestehen und in der Mitte über eine weitere **d-HC**-Einheit verbrückt sind. So entstehen Schalen mit einem Durchmesser von $17,68 \text{ \AA}$ bzw. $13,88 \text{ \AA}$ und einer Tiefe von $5,10 \text{ \AA}$, die mit $[\text{BF}_4]^-$ -Anionen und Imidazoliumkationen gefüllt sind. Die sich so ergebende vereinfachte Netzwerktopologie ist zusammen mit der Polyederdarstellung in Abbildung 34a gezeigt.

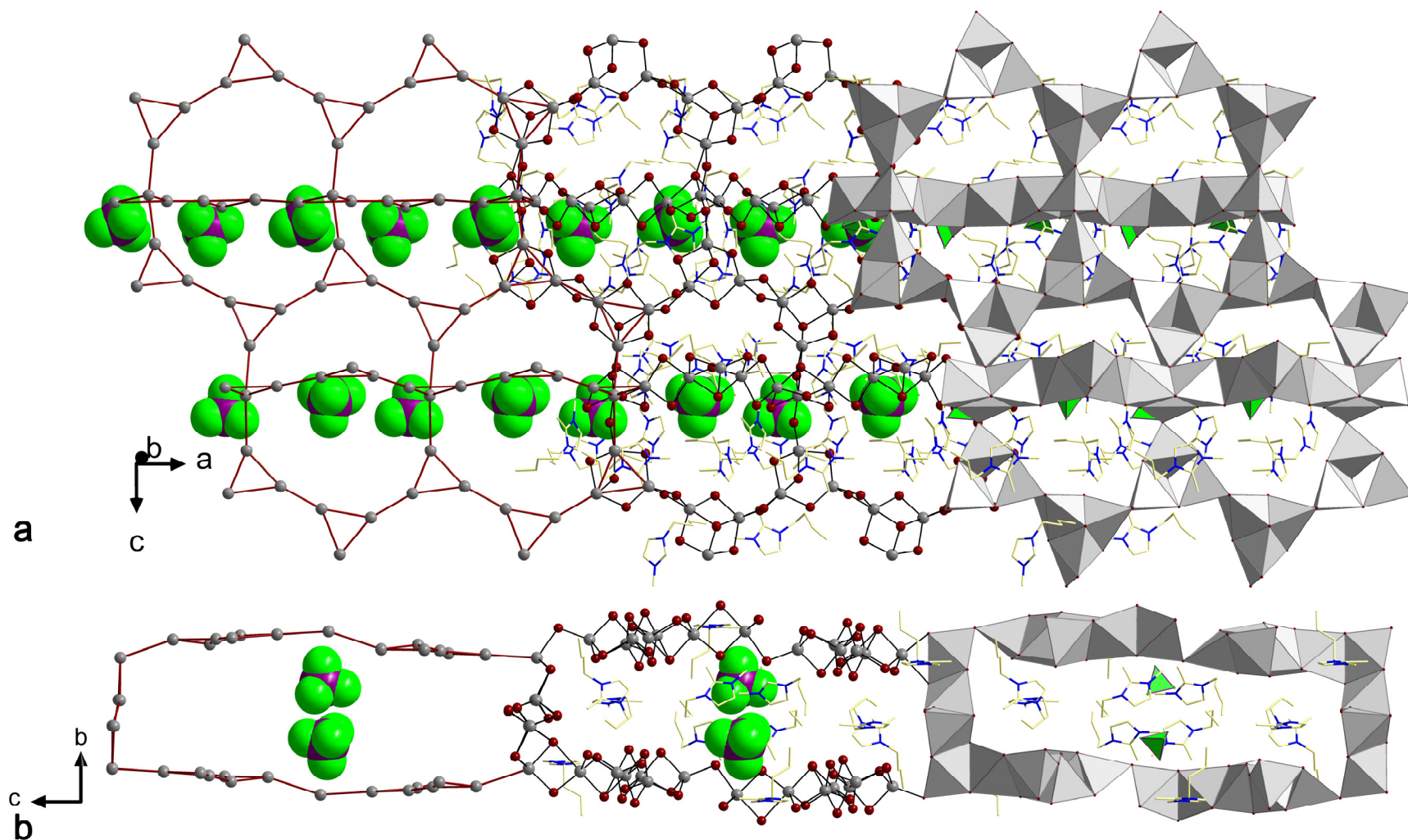


Abbildung 34. Netzwerktopologie in **22** entlang der kristallografischen a) *b*- und b) *a*-Achse. Gezeigt sind zusätzlich jeweils die vereinfachte Netzwerktopologie (links) und die Polyederdarstellung (rechts) (grau: Sn, dunkelrot: Se, hellgrün: F, blau: N, hellgelb: C, violett: B).

Abbildung 34b illustriert die Kanäle, die entlang der kristallografischen *a*-Achse entstehen, in denen sich die $[\text{BF}_4]^-$ -Anionen befinden, die von den Imidazoliumkationen umgeben sind. Die $\text{H}\cdots\text{F}$ -Abstände sind ähnlich lang wie in der IL $(\text{C}_4\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$ selbst (2,36–2,65 Å in Verbindung **22**, 2,33–2,49 Å in $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$).^[146]

In der Literatur sind drei weitere Verbindungen mit dreidimensionalen $[\text{Sn}_9\text{Se}_{20}]^{4-}$ -Netzwerken bekannt, in keiner davon kokristallisieren $[\text{BF}_4]^-$ -Anionen.^[36,98–100] Sie unterscheiden sich nur in den zum Ladungsausgleich benötigten Kationen: $(\text{C}_4\text{C}_1\text{Im})_4[\text{Sn}_9\text{Se}_{20}]$ (**A**)^[98,99] (2 Modifikationen), beziehungsweise $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_8[\text{Sn}_{18}\text{Se}_{40}]$ (**M**)^[100]. Die in beiden Verbindungen gleiche Anionenstruktur besteht aus **dd-HC**-Einheiten, die mit **TD**-Einheiten verknüpft sind, sodass sich $[\text{Sn}_7\text{Se}_{14}]$ -Zickzackketten ergeben. Diese sind über $[\text{Sn}_2\text{Se}_6]$ -Einheiten zum dreidimensionalen Netzwerk verknüpft. Tabelle 19 vergleicht die Bindungslängen und -winkel in den 3D- $[\text{Sn}_9\text{Se}_{20}]^{4-}$ -Modifikationen und unterscheidet dabei die Bindungsmodi der Se-Atome. Das μ_4 -Se-Atom in Verbindung **22** wirkt verbrückend zwischen zwei **d-HC**-Einheiten und ist zugleich Teil einer weiteren **d-HC**-Einheit und verzerrt pyramidal durch Sn-Atome umgeben. Die zugehörigen Bindungen (Sn- μ_4 -Se) sind erwartungsgemäß deutlich länger als alle anderen Sn–Se-Bindungen sowohl innerhalb als auch zwischen den **d-HC**-Einheiten.

Tabelle 19. Bindungslängen in **22** und literaturbekannten 3D- $[\text{Sn}_9\text{Se}_{20}]^{4-}$ -Anionennetzwerken.^[98–100]

	22	A	M
Sn-μ-Se	2,484(2) –	2,481(1) –	2,503(1) –
/ Å	3,233(2)	3,225(1)	2,713(1)
Sn-μ_3-Se	2,610(2) –	2,707(1) –	2,687(1) –
/ Å	2,841(2)	2,771(1)	2,920(1)
Sn-μ_4-Se_{int}	2,673(2) –	-	-
/ Å	2,959(2)		
Se-Sn-Se	80,9(5) –	76,7(3) –	84,7(3) –
/ °	126,2(6)	125,9(3)	127,4(4)
Sn-Se-Sn	78,7(5) –	80,6(2) –	84,9(3) –
/ °	145,3(6)	107,5(3)	96,9(3)

Außerdem ist in der Literatur ein Netzwerk mit Schichtstruktur bekannt, das die Zusammensetzung $(C_3C_1C_1Im)_4[Sn_9Se_{20}]$ besitzt. Diese wurde aus $(C_3C_1C_1Im)Cl$ in Gegenwart von ma bei 160 °C hergestellt. Die Alkylkette am Imidazoliumkation ist hier kürzer, was strukturweisend gewesen sein mag. Nach unseren Beobachtungen können aber durchaus auch andere Parameter entscheidend gewesen sein. In dieser Verbindung sind **d-HC**-Einheiten über **TD**-Einheiten verknüpft.^[36]

Es wurde bereits gezeigt, dass $K_2[Sn_2Se_5]$ unter Einfluss von dmmp oder *en* in Verbindungen mit **(d-HC)_{DC}**- oder **(d-HC)_{2D-reg}**-Strukturen überführt werden kann.^[110] Der Zusatz von $Sn^{II/IV}$ -Salzen, hier in Form von $SnCl_4 \cdot 5H_2O$, $K_2[SnCl_6]$ oder $SnCl_2$, führte nicht zu einer Erweiterung der Strukturvielfalt, sondern unterdrückte die Kristallbildung.

Die Umsetzung von $[K_4(H_2O)_4][SnSe_4]$ und $K_2[Sn_2Se_5]$ mit $GeCl_4$ bei 150 °C führte zur Bildung von Kristallen. Ausgehend von $[K_4(H_2O)_4][SnSe_4]$ war es unabhängig vom $(C_4C_1C_1Im)Cl$ -Gehalt nicht möglich, germaniumhaltige Zielverbindungen zu erhalten. Allerdings konnten abhängig vom Cl^- -Gehalt verschiedene Verbindungen ohne Ge-Atome in den Verbindungen erhalten werden. Bei Verwendung von bis zu 10% $(C_4C_1C_1Im)Cl$ entstanden orangefarbene Stäbe von 3D- $(C_4C_1C_1Im)_4[Sn_9Se_{19}(Se_2)_{0,9}Se_{0,1}]$ (**N**);^[98] die Verwendung von 20 bis 30% $(C_4C_1C_1Im)Cl$ lieferte 3D- $(C_4C_1C_1Im)_8[Sn_{18}Se_{40}]$ (**M**).^[100]

Ging man hingegen von $K_2[Sn_2Se_5]$ aus, war der Einbau von Ge^{IV} möglich. Erfolgte die Umsetzung in reiner $(C_4C_1C_1Im)[BF_4]$ IL entstand $(C_4C_1C_1Im)_4[Sn_6Se_{14}]$ (**B**).^[36] In Gegenwart von 10% $(C_4C_1C_1Im)Cl$ entstanden rot-orangefarbene Kristalle, deren Qualität nur zur Bestimmung der Elementarzellen-Abmessungen ausreichten; diese war allerdings noch nicht literaturbekannt ($a/b/c = 47,7/39,7/42,3$ Å; $\alpha/\beta/\gamma = 109/111/94^\circ$). In Gegenwart von 20% $(C_4C_1C_1Im)Cl$ entstand $(C_4C_1C_1Im)_2[Ge_{0,83}Sn_{3,17}Se_{9,06}]$ (**F**).^[100] Mit zunehmendem $(C_4C_1C_1Im)Cl$ -Gehalt der Reaktionsmischungen mit $K_2[Sn_2Se_5]$ gelang also der Einbau von Ge^{IV} in die Zielverbindungen, was damit erklärt werden kann, dass sich *in situ* das $[GeCl_6]^{2-}$ -Ion ausbildet, das offenbar beständiger gegen den Zusatz von Aminen ist. Diese Vermutung kann dadurch gestützt werden, dass es bei einer Durchführung der Reaktion unter Zusatz von ausreichenden Mengen an

(C₄C₁C₁Im)Cl-IL nicht mehr zur Rauchentwicklung bei Zugabe des Amins kommt. GeCl₄ wird in Gegenwart primärer Amine zum Germaniumimid Ge(NR)₂ aminolysiert. Dieses wird bereits in Gegenwart von Spuren von Wasser – wie sie in der Reaktionsmischung vorhanden sind – zu GeO₂ hydrolysiert.^[147] Bei höherem (C₄C₁C₁Im)Cl-Gehalt der IL-Mischung konnten keine kristallinen Verbindungen erhalten werden, was mit einer zu geringen Reaktivität von K₂[Sn₂Se₅] erklärt werden kann.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass bei der Umsetzung mit Metallsalzen die Reaktivität beider Reaktionspartner beachtet werden muss. Ist die Reaktivität der Metallatverbindung nur gering, wie in K₂[Sn₂Se₅], ist die Umwandlung in neue Strukturen in Gegenwart von Ge- oder Sn-Salzen schwierig. Ist die des zugesetzten Salzes zu hoch, wie in dem redoxaktiven SnCl₂, wird die Kristallbildung ebenfalls unterdrückt. Grundsätzlich lässt sich die Reaktivität der Metallsalze durch den Zusatz von (C₄C₁C₁Im)Cl genauer einstellen. Dies beinhaltet sowohl die Reaktivität in der eigentlich ablaufenden Reaktion, als auch die Resistenz gegen mögliche Nebenreaktionen durch Bildung stabilerer Zwischenprodukte, was die eigentliche Reaktion behindert. Abhängig von der zugesetzten Menge an Cl⁻-Anionen ist dann die Beobachtung verschiedener Reaktionsprodukte bei Umsetzung der gleichen Reaktanden möglich.

3.3.2 Ergebnisse der Umsetzungen nach Weg 2

Verwendete man statt GeCl₄ die unreaktiveren Germaniumselenide GeSe oder GeSe₂ gelang auch ausgehend von [K₄(H₂O)₄][SnSe₄] die Synthese von (C₄C₁C₁Im)₂[Ge_{0,83}Sn_{3,17}Se_{9,06}] (**F**) bei 150 °C.^[100] Dies war unabhängig von der Menge an (C₄C₁C₁Im)Cl (maximal 150 mg) und der Oxidationsstufe der Ge-Atome in der Eduktverbindung. Im Falle von Ge^{II} kam es während der Reaktion zur Oxidation zu Ge^{IV}.

Bei Verwendung von 50 mg (C₄C₁C₁Im)Cl konnte bei der Umsetzung von [K₄(H₂O)₄][SnSe₄] mit GeSe neben Verbindung **F** eine zweite Verbindung beobachtet werden, nämlich (C₄C₁C₁Im)₁₆[Ge_{5,5}Sn_{28,5}Se₇₆] (**23**).

Kristallstruktur von $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_{16}[\text{Ge}_{5,5}\text{Sn}_{28,5}\text{Se}_{76}]$ (**23**)

Verbindung **23** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Eine Übersicht über die kristallografischen Daten gibt Tabelle 20.

Tabelle 20. Kristallografische Daten von **23**.

23	
Raumgruppe	$P\bar{1}$
$a, b, c / \text{\AA}$	19,874(7), 24,186(8), 36,705(1)
$\alpha, \beta, \gamma / ^\circ$	88,8(1), 81,2(1), 68,1(1)
$V / \text{\AA}^3$	16 160(9)
Z	2

Die Anionenstruktur von Verbindung **23** stellt ein ternäres Raumnetzwerk mit zweidimensional unendlicher Ausdehnung dar, dessen Topologie als binäres Selenidostannat $(\text{C}_5\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_8[\text{Sn}_{17}\text{Se}_{38}]$ (**O**) mit anderem Gegenion und anderer Kristallstruktur bereits publiziert wurde.^[98] In der Struktur liegen neben eindeutigen Ge-, Sn- und Se-Atompositionen auch Positionen vor, auf denen Ge- und Sn-Atome statistisch fehlgeordnet sind. Die Atome verteilen sich auf mehrere verschiedene SBUs: $[\text{Sn}_6\text{Se}_{10}]$ -**dd-HCs**, $[\text{Sn}_3\text{Se}_4]$ -**d-HCs**, $[\text{GeSe}_4]$ -**TDs** und $[(\text{Ge},\text{Sn})\text{Se}_4]$ -**TDs**. Die SBUs sind auf unterschiedliche Arten verknüpft, wie in Abbildung 35 in verschiedenen Farben dargestellt. Zum Vergleich ist zudem die Struktur von Verbindung **O** gezeigt (Abbildung 35b). $[\text{Sn}_3\text{Se}_4]$ -**d-HC**-Einheiten (im Bild hellgrau eingefärbt) sind über $[(\text{Ge},\text{Sn})\text{Se}_4]$ -**TD**-Einheiten (blau) mit drei $[\text{Sn}_6\text{Se}_{10}]$ -**dd-HC**-Einheiten (dunkelgrau) und einem weiteren $[(\text{Ge},\text{Sn})\text{Se}_4]$ -**TD** verknüpft. Jede **dd-HC**-Einheit ist wiederum mit zwei weiteren **dd-HC**-Einheiten und einer weiteren **d-HC**-Einheit jeweils abermals über $[(\text{Ge},\text{Sn})\text{Se}_4]$ -**TD**-Einheiten oder $[\text{GeSe}_4]$ -**TD** verknüpft.

Es ergeben sich so Schichten, die parallel zu a verlaufen. Innerhalb dieser Schichten bilden sich Kanäle aus, die in Abbildung 35a (**23**) und b (**O**) gezeigt sind. Die partielle Substitution von Sn- durch Ge-Atome hat keinen signifikanten Einfluss auf die Größe der Querschnittsfläche der Kanäle.

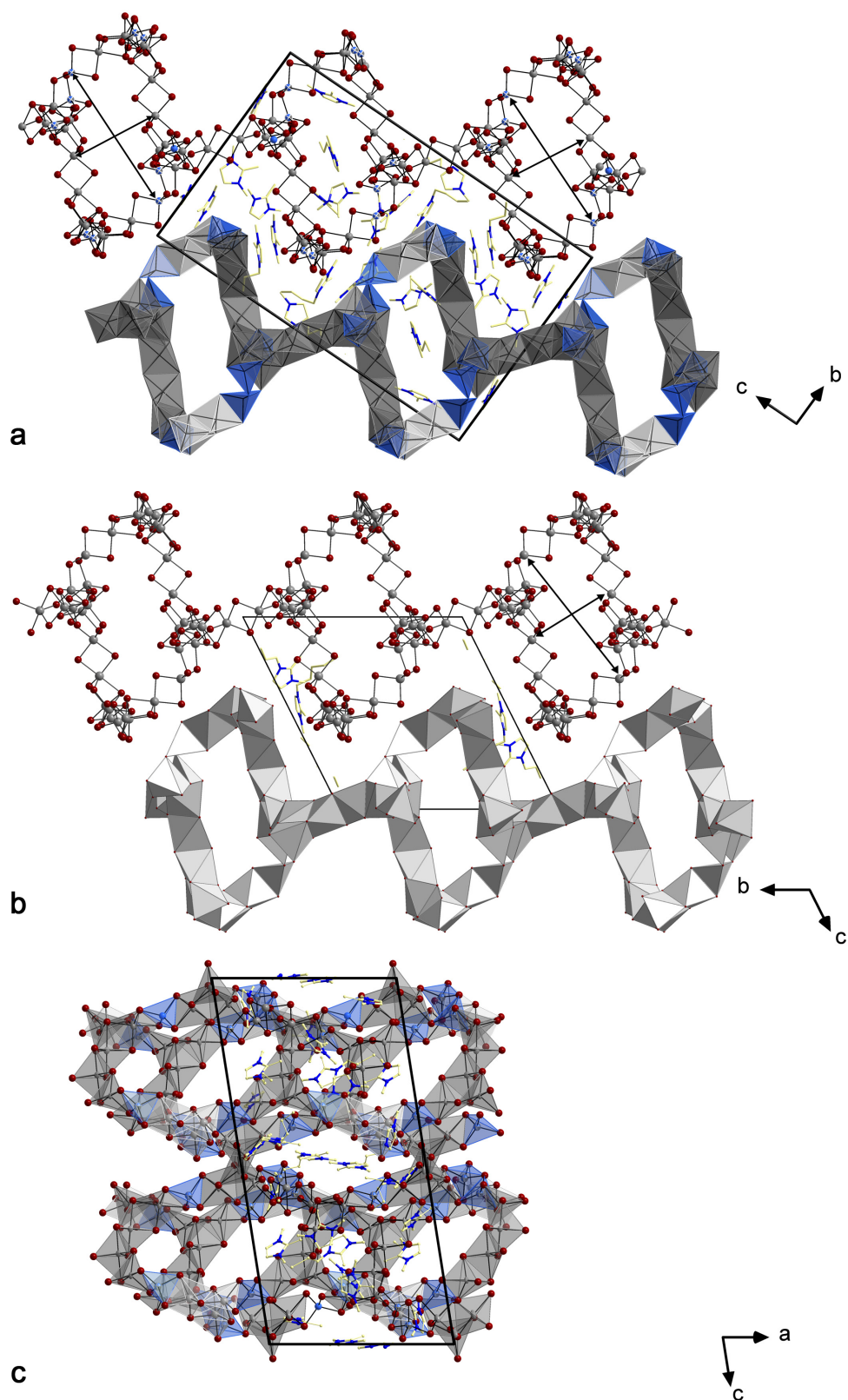


Abbildung 35. Darstellung der Anionenschichten entlang *a*, in denen sich Kanäle ausbilden in a) **23** und b) **O**. Darstellung der verschiedenen SBUs in Polyederdarstellung (blau: [(Ge,Sn)Se₄]-**TD** beziehungsweise [GeSe₄]-**TD**, hellgrau: [Sn₃Se₄]-**d-HC**, dunkelgrau: [Sn₆Se₁₀]-**dd-HC**). c) Zusätzlich gibt es verschiedene die Schichten durchdringende Kanäle, hier exemplarisch entlang *b* in **23** dargestellt (grau: Sn, dunkelrot: Se, hellblau: Ge, blau: N, hellgelb: C).

Daneben bilden sich noch weitere Kanäle aus, die die Schichten durchdringen, wie exemplarisch in Abbildung 35c für den Blick entlang der kristallografischen *b*-Achse gezeigt. Die zum Ladungsausgleich benötigten $(C_4C_1C_1Im)^+$ -Kationen ordnen sich in den Kanälen an, wobei anzumerken ist, dass lediglich 14 von 16 Kationen, teilweise unvollständig, lokalisiert werden konnten.

Tabelle 21 vergleicht die Bindungslängen in den Verbindungen **23** und **O**. Diese unterscheiden sich lediglich in solchen Bindungen deutlich, die von den Tetraederpositionen ausgehen. Durch die statistische Fehlordnung von Ge- und Sn-Atomen auf diesen Positionen sind die Abstände zu den Se-Atomen um bis zu 0,13 Å kürzer.

Tabelle 21. Vergleich der Bindungslängen in **23** und **O**.

	23	O
Ge–Se / Å	2,364(8) – 2,426(6)	2,494(3) – 2,555(3) [§]
(Ge,Sn)–Se / Å	2,365(5) – 2,476(5)	
Sn–Se / Å	2,515(4) – 2,837(5)	2,499(2) – 2,855(3)
Se–(Ge,Sn)–Se bzw. Se–Ge–Se / °	97,8(2) – 125,0(2)	95,3(7) – 126,7(9) [§]
Se–Sn–Se / °	82,5(2) – 132,6(2)	81,3(7) – 130,9(9)
M–Se–M / °	83,2(1) – 108,8(2)	83,5(7) – 107,5(9)

[§] Bindungslängen und -winkel der Bindungen, die von den Sn-Atomen auf den Tetraederpositionen ausgehen.

Bei der Umsetzung verschiedener Metallate mit den binären Chalkogeniden GeSe und GeSe₂ ist die Menge an $(C_4C_1C_1Im)Cl$ weniger entscheidend und nimmt weniger Einfluss auf die ablaufende Reaktion beziehungsweise die Reaktivität der Reaktanden, als dies bei Metallsalzen beobachtet wird. Allerdings scheint hierbei die Bildung von Verbindung **F** die dominierende Reaktion zu sein, unabhängig von der verwendeten IL-Mischung oder der Oxidationsstufe des Germaniums. Erwähnenswert ist dennoch die Bildung von Verbindung **23**, bei der ebenfalls ein Einbau von Ge-Atomen in die Zielverbindung möglich war.

3.3.3 Ergebnisse der Umsetzungen nach Weg 3

Setzte man die Metallat-Verbindungen direkt miteinander um, konnten ebenfalls Kristalle bei 150 °C erhalten werden. Bei Umsetzung von $[K_4(H_2O)_3][Ge_4Se_{10}]$ mit $[K_4(H_2O)_4][SnSe_4]$ oder $[K_4(H_2O)_x][Sn_4Se_{10}]$ entstand $(C_4C_1C_1Im)_2-[Ge_{0,83}Sn_{3,17}Se_{9,06}]$ (**F**), unabhängig vom verwendeten Verhältnis der ILs. Die Umsetzung von $[K_4(H_2O)_3][Ge_4Se_{10}]$ mit $K_2[Sn_2Se_5]$ lieferte bereits bei geringen $(C_4C_1C_1Im)Cl$ -Anteilen $(C_4C_1C_1Im)_{24}[Ge_{24}Sn_{36}Se_{132}]$ (**E**) oder Verbindung **F**, abhängig vom eingesetzten Eduktverhältnis (vergleiche Kapitel 3.2.1). Bei der Umsetzung von $[K_4(H_2O)_4][SnSe_4]$ mit $K_2[Sn_2Se_5]$ entstanden – ebenfalls bei geringen $(C_4C_1C_1Im)Cl$ -Mengen – orangefarbene nadelförmige Kristalle von $(C_4C_1C_1Im)_4[Sn_6Se_{14}]$ (**L**).^[36,110]

Wie eingangs bereits erwähnt, wurde außerdem versucht, eine Verbindung mit einem quaternären Anion der Elementkombination Ge/Sn/S/Se darzustellen. Dazu wurden $[Na_4(H_2O)_x][Ge_4Se_{10}]$ und $[Na_4(H_2O)_{14}][SnS_4]$ in verschiedenen Verhältnissen in einer IL-Mischung von 250 mg $(C_4C_1C_1Im)Cl$ und 250 mg $(C_4C_1C_1Im)[BF_4]$ in Gegenwart von 50 µL dmmp bei 120 °C und 150 °C für vier Tage zur Reaktion gebracht. Die auf 120 °C erhitzten Ampullen wurden anschließend für vier Tage auf 180 °C erhitzt. Tabelle 22 gibt eine Übersicht über die Reaktionen.

Tabelle 22. Übersicht über die Reaktionen ausgehend von $[Na_4(H_2O)_x][Ge_4Se_{10}]$ ($x \approx 10$) und $[Na_4(H_2O)_{14}][SnS_4]$, die entsprechend des hier angegeben atomaren Verhältnisses eingesetzt wurden. Es wurden alle Reaktionen bei 120 °C, 150 °C und 180 °C durchgeführt, die hier angegebene Temperatur entspricht der, bei der Kristalle erhalten werden konnten. Umsetzungen ohne Temperaturangabe lieferten keine kristallinen Reaktionsprodukte.

Atomanteil Ge	5	4	6	8	10	2	2	1	1
Atomanteil Sn	2	1	1	1	1	3	5	4	6
T / °C						150		150	150/ 180

Es konnten nur aus den Umsetzungen mit hohem Anteil an $[SnS_4]^{4-}$ -Ionen Kristalle erhalten werden. In allen Fällen handelt es sich um die Verbindung $(C_4C_1C_1Im)_4[Sn_{10}O_4S_{16}(S-Me)_4]$ (**P**), die in einer kubischen Elementarzelle mit $a = 74,060 \text{ Å}$ kristallisiert. Es war demnach nicht möglich, eine Verbindung mit

einem quaternären Anion darzustellen. Verbindung **P** konnte bereits von BERTRAM PETERS im Rahmen seiner Masterarbeit durch Ionothermalreaktion bei 180 °C ausgehend von $[\text{Na}_4(\text{H}_2\text{O})_{14}][\text{SnS}_4]$ oder $[\text{Li}_4(\text{H}_2\text{O})_{14}][\text{SnS}_4]$ in Mischungen von $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$ und $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})\text{Cl}$ in Gegenwart von dmmp oder *en* dargestellt werden.^[148] Dieser Aniontyp ist in der rein anorganischen Form $[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{20}]^{8-}$ in der Literatur bereits als Li- und Cs-Salz bekannt.^[149,150] Es handelt sich dabei um ein supertetraedrisches T3-Clusteranion, das aus zehn eckenverknüpften $[\text{SnS}_4]$ -TDs besteht. Im Gegensatz zum gewöhnlichen T3-Cluster sind die durch S-Atome aufgespannten Oktaederlücken allerdings zusätzlich durch O-Atome besetzt. Deshalb wird die Koordinationssphäre der vier äußeren Sn-Atome zur trigonalen Bipyramide und die der sechs inneren Sn-Atome zum Oktaeder aufgeweitet. Die O-Atome sind verzerrt tetraedrisch von Sn-Atomen umgeben. Unter Ionothermalbedingungen gelang es, die ehemals terminalen S-Atome zu methylieren, wodurch die Ladung des Clusters herabgesetzt wird. Wie bereits von PETERS diskutiert, werden dadurch die betroffenen Sn–S-Bindungen verlängert. Durch die zusätzliche Sn–O-Wechselwirkung wird das Sn-Atom in Richtung Clusterzentrum verschoben.^[148] Ähnliches beobachtet man für ein P1-Clusteranion der Zusammensetzung $[\text{Mn}_4\text{Sn}_4\text{Se}_{13}(\text{Se-Me})_4]^{6-}$, das im Rahmen dieser Arbeit erstmals dargestellt wurde und in Kapitel 3.5 diskutiert wird. Abbildung 36 zeigt die Molekülstruktur des Clusteranions und die Packung der Cluster innerhalb der Elementarzelle.

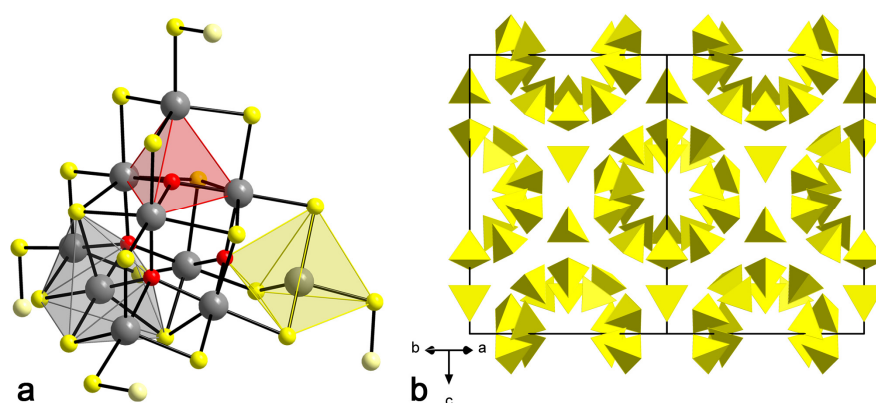


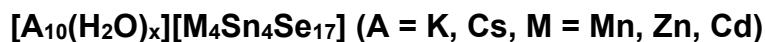
Abbildung 36. a) Darstellung des $[\text{Sn}_{10}\text{O}_4(\text{S-Me})_4\text{S}_{16}]^{8-}$ -Anions in **P**. Die verschiedenen Koordinationssphären sind in verschiedenen Farben hervorgehoben: gelb: trigonal-bipyramidale Koordination am Sn, grau: oktaedrische Koordination am Sn, rot: tetraedrische Koordination am O. b) Packung der Clusteranionen, hier dargestellt als gelbe Tetraeder, in der Elementarzelle mit Blick entlang (110) (grau: Sn, gelb: S, rot: O, hellgelb: C).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass bei der Umsetzung der Selenidogermanate mit den Stannaten zwei Reaktionen dominieren: Zum einen ist dies die Bildung von Verbindung **F** bei Verwendung vergleichsweise reaktiver Präkursor-Verbindungen mit molekularen Anionen. Die IL-Mischung hat dabei nur einen geringen Einfluss auf Menge oder Art des sich bildenden Produktes, was vermuten lässt, dass das Cl^- -Anion an der eigentlichen Reaktion unbeteiligt ist. Zum anderen ist dies die Bildung von Verbindung **E** beziehungsweise Verbindung **F**, wenn von $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]$ und $\text{K}_2[\text{Sn}_2\text{Se}_5]$ ausgegangen wird. Bei dieser Reaktion spielt die verwendete IL-Mischung insofern eine Rolle, als dass bei zu hohem $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})\text{Cl}$ -Anteil keine Reaktion mehr abläuft. Entscheidender für die Art des sich bildenden Produkts ist das Eduktverhältnis. Bei Umsetzung von Verbindungen mit $[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]^{4-}$ -Anionen mit Verbindungen mit $[\text{SnS}_4]^{4-}$ -Anionen dominiert die Bildung von **P** bei hohen $[\text{SnS}_4]^{4-}$ -Anteilen, während bei hohen $[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]^{4-}$ -Anteilen keine einkristallinen Produkte beobachtet werden.

Die Rekapitulation von Kapitel 3.3 zeigt, dass mit Ausnahme der Synthese des Zeoball-Salzes die Synthesen bei 150 °C eher zur Bildung kristalliner Produkte führen, als die bei 120 °C. Umsetzungen ausgehend von $\text{K}_2[\text{Sn}_2\text{Se}_5]$ und solche mit SnCl_2 gelingen nur selten, was mit der vergleichsweise geringen Reaktivität von $\text{K}_2[\text{Sn}_2\text{Se}_5]$ und der hohen Redoxaktivität von SnCl_2 erklärt werden kann. Die Reaktivität der Edukte lässt sich über das Mischungsverhältnis der ILs genauer einstellen und es gelingt die Isolation einer ganzen Reihe von Verbindungen, wobei es sich hauptsächlich um solche mit 2D-Schichtstrukturen oder 3D-Netzwerken als anionische Substrukturen handelt.

3.4 Ionothermalreaktionen von ternären Präkursorverbindungen

3.4.1 Umsetzungen von hydratisierten Salzen mit P1-Clusteranionen



Ausgehend von der in der Einleitung beschriebenen erfolgreichen Umsetzung von $[Cs_{10}(H_2O)_{15,5}][Mn_4Sn_4Se_{17}]$ (**Q**) in $(C_4C_1Im)[BF_4]$ in Gegenwart von *en* wurden weitere Untersuchungen durchgeführt. Dabei lag der Fokus auf der Untersuchung des Einflusses des im Cluster enthaltenen Übergangsmetalls, der Natur der eingesetzten IL, der Reaktionstemperatur und dem Zusatz verschiedener Amine oder weiterer Metallkomponenten (Abbildung 37).

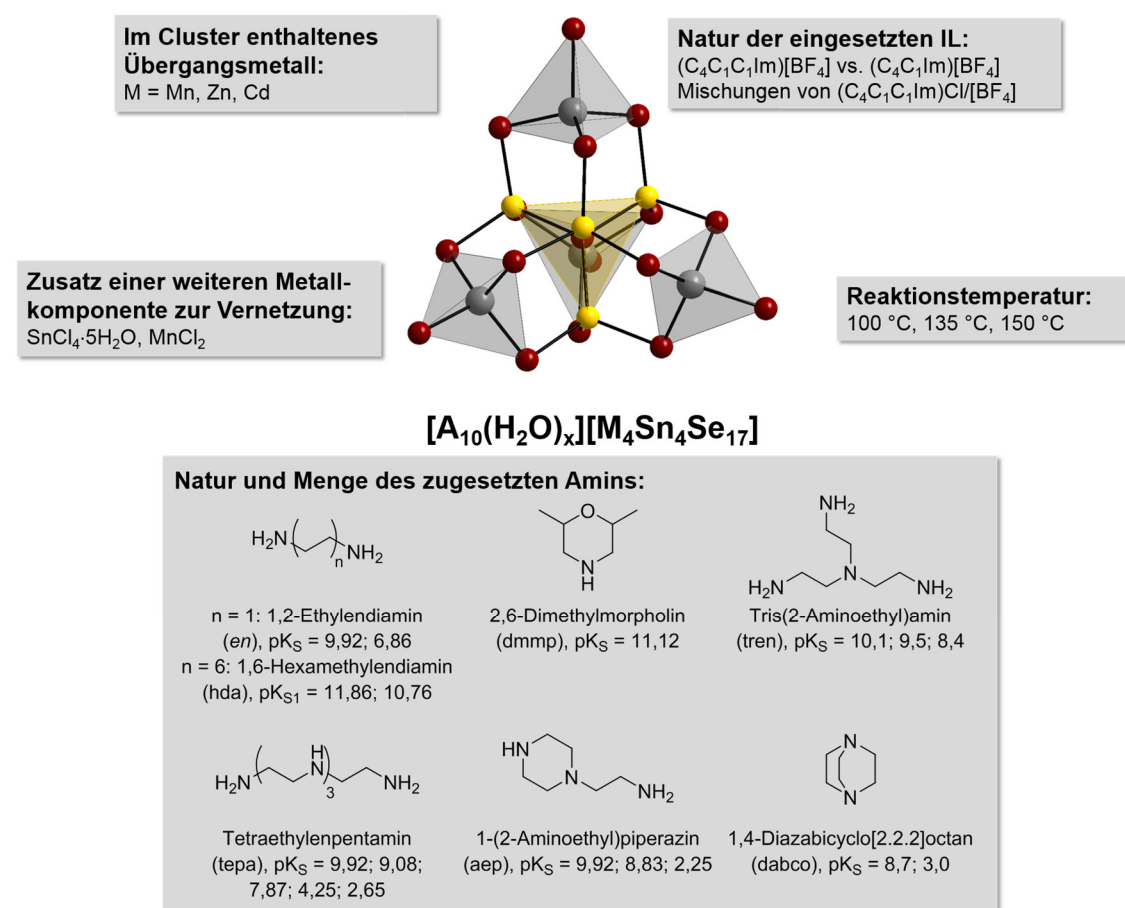


Abbildung 37. Bei Umsetzungen der P1-Clusteranion-Hydrate in ILs variierte Parameter (Angabe der pK_S -Werte der korrespondierenden Säure).

Es war nicht möglich, Verbindungen mit neuartigen ternären Anionen darzustellen. Zumeist wurden pulverförmige Reaktionsprodukte erhalten, gelegentlich neben wenigen Kristallen. Im Folgenden soll zunächst das Aussehen der so erhaltenen

Pulver beschrieben werden. Einen Überblick über kristalline Produkte und die Reaktionsbedingungen gibt Abbildung 38. Grundsätzlich ist kein Trend hinsichtlich der Kristallbildung zu erkennen. Die meisten Reaktionen wurden nur ausgehend von $[K_{10}(H_2O)_{16}(MeOH)_{0,5}][Mn_4Sn_4Se_{17}]$ durchgeführt, da dieses Edukt in kürzester Zeit und mit den höchsten Ausbeuten kristallin gewonnen werden kann: Während die Ausbeute von $[K_{10}(H_2O)_{16}(MeOH)_{0,5}][Mn_4Sn_4Se_{17}]$ in hoher Ausbeute in Form großer roter Blöcke auch reproduzierbar gelang, waren Ausbeute und Kristallgröße der entsprechenden Zn- und Cd-Verbindung geringer.

Ausgehend von Verbindungen mit $[Zn_4Sn_4Se_{17}]^{10-}$ -Anionen wurden bei 135 °C in $(C_4(C_1)C_1Im)[BF_4]$ gelbliche bis orangefarbene Pulver erhalten. Umsetzungen von Verbindungen mit $[Cd_4Sn_4Se_{17}]^{10-}$ -Anionen lieferten orangefarbene bis rote Pulver. Ausgehend von Verbindungen mit $[Mn_4Sn_4Se_{17}]^{10-}$ -Anionen wurden gelbe bis braune Pulver erhalten.

Für Verbindungen mit $[Mn_4Sn_4Se_{17}]^{10-}$ -Anionen wurde zusätzlich der Einfluss der Verwendung von Mischungen von $(C_4C_1C_1Im)[BF_4]$ und $(C_4C_1C_1Im)Cl$ untersucht. Reaktionen in verschiedenen Mischungsverhältnissen in Gegenwart von *en* und *dmmp* zeigten, dass nur in 1:1- und 1:9-Mischungen von $(C_4C_1C_1Im)Cl$ und $(C_4C_1C_1Im)[BF_4]$ Kristalle erhalten werden konnten. Dabei handelte es sich jedoch lediglich um Kristalle von Verbindung **B** (1:1, *dmmp*) beziehungsweise Verbindung **M** (1:9, *en*). Dennoch wurde der strukturdirektierende Effekt der Amine in diesen beiden IL-Mischungen weiter untersucht. Hierbei konnten lediglich farblose, blassgelbe oder gelbe Pulver erhalten werden.

Ergänzend wurde der Zusatz eines weiteren Metallsalzes getestet, mit dem eine Vernetzung der Cluster erreicht werden sollte. Dazu wurde $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ Reaktionsmischungen aus $[K_{10}(H_2O)_{16}(MeOH)_{0,5}][M_4Sn_4Se_{17}]$, einem Amin und $(C_4C_1C_1Im)[BF_4]$ zugesetzt. Für $M = Zn$ wurden nur pulverförmige Produkte unterschiedlicher Farben (gelb, rot, braun, schwarz) erhalten, die keinen weiteren Trend erkennen ließen. Ausgehend von $M = Cd$ wurden gelblich orangefarbene neben schwarzen Pulvern erhalten. Ausgehend von $M = Mn$ wurden farblose oder bräunlich-schwarze Pulver erhalten.

Umsetzungen von $[K_{10}(H_2O)_{16}(MeOH)_{0,5}][Mn_4Sn_4Se_{17}]$, $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ und Aminen in Mischungen aus $(C_4C_1C_1Im)[BF_4]$ und $(C_4C_1C_1Im)Cl$ führten zur Bildung gelber

oder orangefarbener Pulver. Durch Zusatz von MnCl_2 anstelle von $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sollte der Mn-Gehalt in den Zielverbindungen erhöht werden. Es konnten abermals gelbe bis rote Pulver erhalten werden.

Da bereits bei 135°C oftmals schwarze neben farbigen Pulvern beobachtet wurden, wurden nur einige Testreaktionen bei 150°C durchgeführt. Diese lieferten jedoch – ebenso wie ausgewählte Reaktionen bei 100°C – keine kristallinen Produkte.

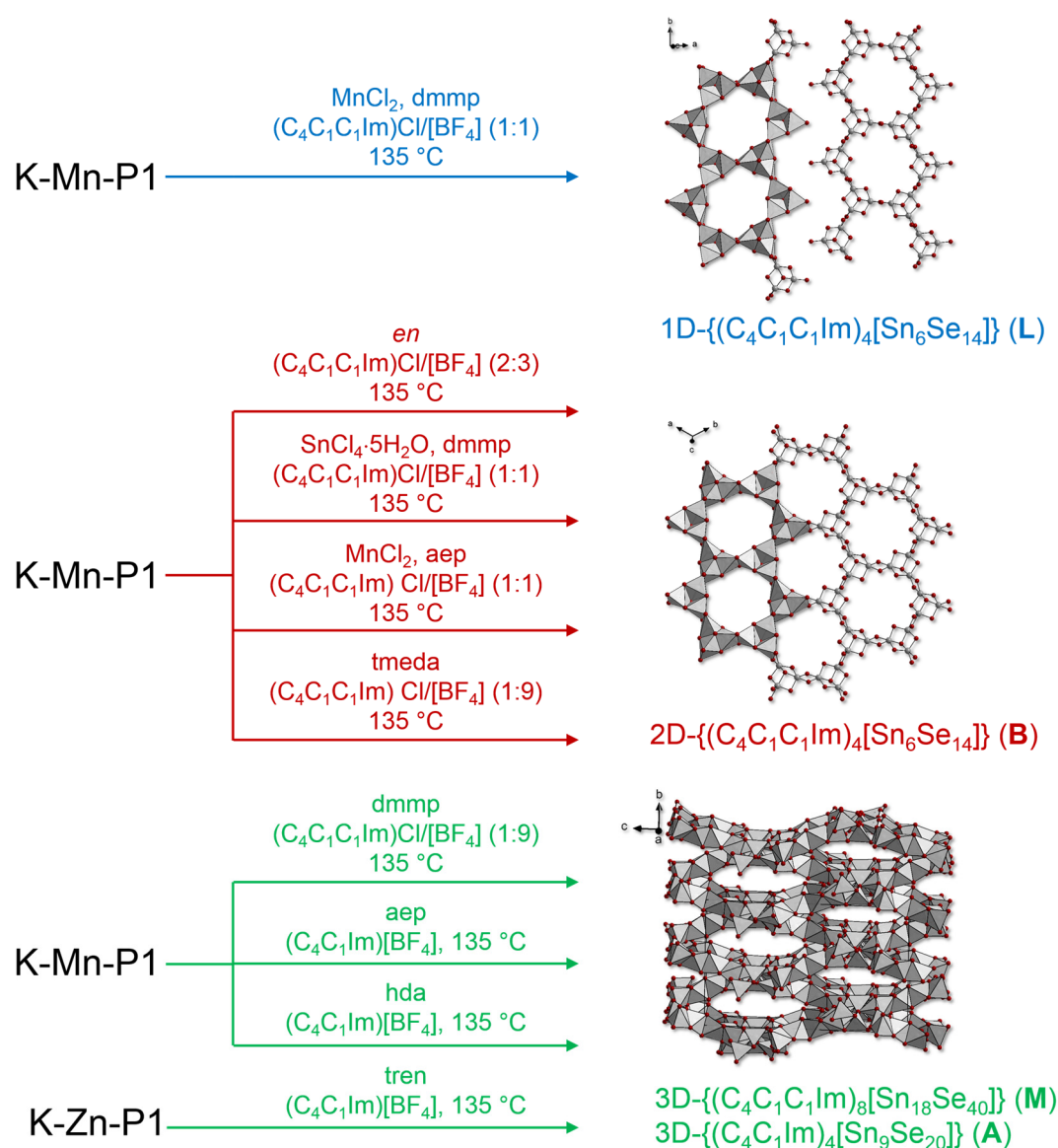


Abbildung 38. Kristalline Produkte nach Umsetzungen von Verbindungen mit P1-Clusteranionen (K-M-P1: $[\text{K}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{16}(\text{MeOH})_{0.5}][\text{M}_4\text{Sn}_4\text{Se}_{17}]$ (M = Mn, Zn), grau: Sn, dunkelrot: Se).

Bei der Synthese der Hydrat-Salze von P1-Clusteranionen entsteht als Nebenprodukt $\text{A}_4[\text{Sn}_2\text{Se}_6]$ (A = K, Cs). Es ist möglich, dass dieses zusammen mit

den Salzen der Clusteranionen auskristallisiert. Da die Umsetzung der Präkursoren *in situ* nach abtrennen des Lösungsmittels erfolgte, ist somit keine genaue Aussage über die Reinheit dieser eingesetzten Edukte möglich. Außerdem waren Ausbeute und Größe/Qualität der Edukt-Kristalle Schwankungen unterworfen, die durch Parameter aus der Umgebung beeinflusst sind und nicht kontrolliert werden können.

3.4.2 Umsetzungen ausgehend vom P1-Clusteranion in der Festphase

$K_{10}[Zn_4Sn_4S_{17}]$ (**R**)

In der Literatur sind auch sulfidische Clusteranionen $[M_4T_4S_{17}]^{10-}$ ($M = Mn, Fe, Co, Zn$; $T = Ge, Sn$) des gleichen Typs bekannt.^[53,54] Da diese Salze kein Solvens enthalten und daher dichtere Phasen bilden, ist ihre Reaktivität im Vergleich zu den zuvor beschriebenen Hydraten geringer. Außerdem sind bisher nur wenige erfolgreiche ionothermale Umsetzungen mit Sulfiden oder Schwefel selbst bekannt.^[26,151] Weil diese Verbindungen jedoch für ihren Einsatz als Edukt vorteilhaft sind, wurden Ionothermalreaktionen durchgeführt. Es wurde dabei das P1-Cluster-Salz $K_{10}[Zn_4Sn_4S_{17}]$ (**R**) ausgewählt, da die Autoren hierfür die höchste Reinheit bei der Synthese angaben. Diese erfolgte im Polysulfid-Flux mit anschließendem Waschen mit Methanol und Trocknen unter Hochvakuum. Versuche einer entsprechende Selenverbindung aus einem Polysenid-Flux herzustellen, misslangen. Die Extraktion von Verbindung **R** in Gegenwart beziehungsweise Abwesenheit von 18-Krone-6, um Clusteranionen mit $[K(18\text{-Krone-6})]^+$ -Kationen zu erhalten, gelang nicht. Die Verbindung zersetzte sich unter Bildung eines metallischen Niederschlages.

Es wurden unter Variation der Parameter analog 3.4.1 ionothermale Umsetzungen unter Zusatz der dort genannten Amine in $(C_4C_1Im)[BF_4]$ durchgeführt. Als Temperaturen wurden 100 °C, 135 °C, 150 °C und 180 °C gewählt. Außerdem wurde der Zusatz von $SnCl_4 \cdot 5H_2O$, von 18-Krone-6 oder von Wasser untersucht, um ein Aufbrechen des Netzwerkes zu provozieren.

Auch hier war die Synthese neuartiger einkristalliner Verbindungen nicht erfolgreich. Bei niedrigeren Temperaturen bildeten sich farblose bis blassgelbe Pulver. Bei höheren Temperaturen konnten in diesen Pulvern graue Punkte

ausgemacht werden, die auf eine Zersetzung zu elementarem Zinn hindeuten. Die Theorie, dass sich Edukte zersetzten, konnte dadurch gestützt werden, dass sich gelegentlich farblose Kristalle unterschiedlicher Morphologie ausbildeten, die allerdings Zellvolumina kleiner als 500 \AA^3 aufwiesen. Dies spricht für das Vorliegen einfacher binärer Verbindungen wie K_2S . Es ist möglich, dass diese Verbindung schlichtweg zu unreaktiv ist, um in ILs in neue Verbindungen transformiert zu werden.

Es wurden außerdem Untersuchungen in verschiedenen Mischungen von $(\text{C}_n(\text{C}_1)\text{C}_{1\text{Im}})[\text{BF}_4]$ und $(\text{C}_n(\text{C}_1)\text{C}_{1\text{Im}})\text{Cl}$ ($n = 2, 4$) durchgeführt. Dies führte zur Bildung farbloser oder gelber Pulver. Teilweise fand eine partielle Zersetzung hin zu grauen oder schwarzen Reaktionsprodukten statt. In Ampullen mit einem $(\text{C}_n(\text{C}_1)\text{C}_{1\text{Im}})\text{Cl}$ -Überschuss konnte zunehmend das Entstehen mikrokristalliner Feststoffe beobachtet werden, die für eine Untersuchung mittels Einkristallstrukturanalyse allerdings ungeeignet waren.

Insgesamt erwiesen sich die bei 150°C und 180°C durchgeführten Reaktionen jedoch als vielversprechender als die bei niedrigeren Temperaturen. Bei niedrigeren Temperaturen hatten oftmals keine sichtbaren Veränderungen der Mischung während der Reaktion stattgefunden. Der Zusatz von $(\text{C}_n(\text{C}_1)\text{C}_{1\text{Im}})\text{Cl}$ scheint die Bildung kristalliner Verbindungen zu fördern, eine Optimierung der Kristallisationsbedingungen wurde allerdings im Rahmen dieser Arbeit noch nicht realisiert.

3.5 Ionothermal Abbau ausgedehnter anionischer Netzwerke

Wie bereits in der Einführung erläutert, konnte in der Literatur der ionothermale Abbau von $K_2[Sn_2Se_5]$ zu offenen Netzwerken durch Zusatz geeigneter Auxiliare und Wahl der Temperatur gezeigt werden.^[110] Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, dies auf die homologen Sulfide und Telluride zu übertragen (Tabelle 23). Dabei wurden die Edukte $K_2[Sn_2S_5]$ und $K_2[Sn_2Te_5]$ ausgehend von dem entsprechenden Alkalimetallchalkogenid, Zinn und dem Chalkogen in stöchiometrischen Mengen durch Erhitzen mit dem Sauerstoffbrenner dargestellt.^[152] Es wurde ein grünliches (S) beziehungsweise schwarzes (Te) Pulver erhalten. RPD-Aufnahmen zeigten, dass die Verbindungen nicht phasenrein waren. Dennoch wurde der ionothermale Abbau der Feststoffe getestet.

Tabelle 23. Ionothermalreaktionen ausgehend von $K_2[Sn_2E^{16}_5]$ mit Angabe der variierten Parameter und des Reaktionsproduktes (●: Pulver in der Farbe des Symbols).

E_{16}^5	T / °C	Variation von	Produkt
S	120/150	Temperatur sowie Art und Menge des zugesetzten Amins (dmmp vs. <i>en</i>)	○○●*
S	120	Art des Amins (dmmp, <i>en</i> , hda, dabco) bei konstanter Menge und Temperatur	○*
S	135	Art des Amins (dmmp, <i>en</i> , hda, dabco) bei konstanter Menge und Temperatur	○○*
S	150	Art des Amins (ohne Amin, mit dmmp, <i>en</i> , hda, dabco) bei konstanter Menge und Temperatur	● (ohne Amin, mit dmmp), ● (<i>en</i>), ○○ (hda, dabco)*
Te	150	Art des Amins (ohne Amin, mit dmmp, <i>en</i> , hda, dabco) bei konstanter Menge	○●*
Se	120	Substitutionsmuster am IL-Kation	C⁺, 24[‡]
Se	120	zugesetztes Metallsalz	25 (MnCl ₂)* 26 (GeCl ₄)§

* Reaktion(en) durchgeführt in (C₄C₁Im)[BF₄] † Reaktion durchgeführt in (BzC₁Im)[BF₄] ‡ Reaktion durchgeführt in (AyC₁Im)[BF₄] § Reaktion durchgeführt (C₄C₁C₁Im)Cl/[BF₄]-Mischung.

Zunächst wurde versucht, die zu den selenhaltigen Verbindungen führenden Syntheserouten auf $K_2[Sn_2S_5]$ zu übertragen. Die Variation von Temperatur und Menge an zugesetztem dmmp führte lediglich zu farblosen, blassgelben und grauen Pulvern in farbloser Flüssigkeit, jedoch nicht zu einkristallinen Verbindungen. Analoge Reaktionen mit *en* führten zu farblosen oder blassgelben Pulvern in gelber Flüssigkeit. Zusätzlich wurden ionothermale Umsetzungen bei 120 °C, 135 °C und 150 °C durchgeführt, wobei die Aminmenge konstant gehalten wurde, die Art des zugesetzten Amins jedoch variiert wurde (dmmp, *en*, hda, dabco). Die Umsetzungen bei 120 °C lieferten farblose Pulver in farbloser Flüssigkeit. Bei 135 °C bildeten sich farblose Feststoffe neben grauen Pulvern, bei 150 °C olivgrüne (ohne Amin, mit dmmp), gelbe (*en*) oder farblose Feststoffe neben grauen Pulvern (hda, dabco). Die Farbänderung der Pulver beziehungsweise das Vorliegen farbiger Flüssigkeiten nach der Ionothermalreaktion sprechen dafür, dass eine Umwandlung stattgefunden hat. Eine Optimierung der Kristallisationsbedingungen beispielsweise durch Erhöhung der Temperatur oder den Einsatz phasenreiner Verbindungen fand im Rahmen dieser Arbeit nicht statt. Ausgehend von $K_2[Sn_2Te_5]$ wurden lediglich Reaktionen bei 150 °C in Gegenwart der genannten Amine durchgeführt. Erkenntnisse zu Telluridomercuraten zeigen, dass diese Temperatur vermutlich zu hoch gewählt war.^[118]

Darstellung und Kristallstruktur von $(AyC_1Im)_2[Sn_3Se_7]$ (24**)**

Ausgehend von $K_2[Sn_2Se_5]$ wurde außerdem die Verwendung von ILs mit anderen Substitutionsmustern am Imidazoliumkation getestet. Neben der Isolierung von Verbindung **C** aus $(BzC_1Im)[BF_4]$ gelang die Isolierung einer weiteren Verbindung aus $(AyC_1Im)Cl$ (A = Allyl) in Gegenwart von dmmp bei 120 °C: $(AyC_1Im)_2[Sn_3Se_7]$ (**24**). Die kristallografischen Daten sind in Tabelle 24 zusammengefasst.

Tabelle 24. Kristallografische Daten von **24**.

	24
Raumgruppe	$P6_3/mmc$
$a, c / \text{\AA}$	13,811(2), 19,173(4)
$V / \text{\AA}^3$	3 167,2(1)
Z	4

Das Anion besitzt das **(d-HC)_{2D-reg}**-Strukturmotiv. Die Sn-Atome liegen in der {002}-Ebenenschar mit einem Abstand von 9,587 Å zwischen Sn-Atomen benachbarter Schichten. Der kürzeste Abstand zwischen Se-Atomen verschiedener Schichten beträgt 5,911 Å. Dabei sind die Schichten in einer AA-Stapelung angeordnet. Jede zweite Schicht ist gegenüber der ersten an der Sn-Ebene gespiegelt. So ergeben sich Kanäle entlang der kristallografischen *c*-Achse, in denen sich die Kationen anordnen können. Die schlechte Kristallqualität lässt keine Rückschlüsse auf die Art der vorliegenden Kationen zu. Der relativ große Abstand der Schichten spricht jedoch für das Vorliegen von (AyC₁Im)⁺-Kationen. Abbildung 39 zeigt einen Blick auf die Schichten in einer Projektion entlang *c*.

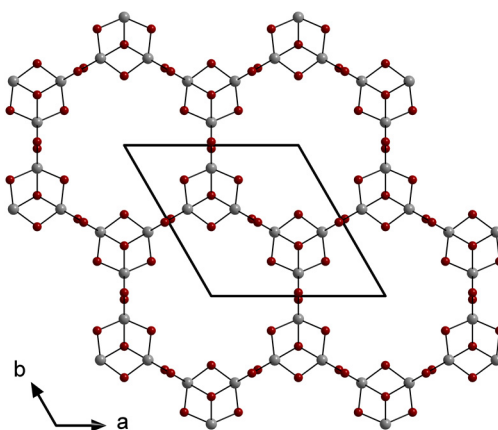


Abbildung 39. Blick auf die deckungsgleichen 2D-[Sn₃Se₇]²⁻-Schichten in **24** in einer Projektion entlang *c* (grau: Sn, dunkelrot: Se).

Ausgehend von K₂[Sn₂Se₅] wurde zudem der strukturdirektierende Effekt der genannten Amine unter Zusatz der Metallsalze GeCl₄, MnCl₂ und AgCl bei 120 °C in (C₄C₁Im)[BF₄] untersucht.

Darstellung und Kristallstruktur von $(\text{dmmpH})_6[\text{Mn}_4\text{Sn}_4\text{Se}_{13}(\text{Se-Me})_4]$ (25**)**

Die Umsetzung von $\text{K}_2[\text{Sn}_2\text{Se}_5]$ mit MnCl_2 in Gegenwart von dmmp in $(\text{C}_4\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$ lieferte nach vier Tagen bei 120 °C orangefarbene Blöcke, bei denen es sich um $(\text{dmmpH})_6[\text{Mn}_4\text{Sn}_4\text{Se}_{13}(\text{Se-Me})_4]$ (**25**) handelt.

Verbindung **25** kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}$ mit sechs Formeleinheiten in der Elementarzelle. Tabelle 25 fasst die kristallografischen Daten zusammen.

Tabelle 25. Kristallografische Kenndaten von **25**.

25	
Raumgruppe	$R\bar{3}$
$a, c / \text{\AA}$	16,486(3), 54,234(2)
$V / \text{\AA}^3$	12 764,8(6)
Z	6

In Verbindung **25** liegt ein molekulares Anion $[\text{Mn}_4\text{Sn}_4\text{Se}_{13}(\text{Se-Me})_4]^{6-}$ mit P1-Clusterstruktur vor, das dem bekannten Anion $[\text{Mn}_4\text{Sn}_4\text{Se}_{17}]^{10-}$ topologisch gleicht. Die Struktur wurde bereits in der Einführung vorgestellt (vergleiche Abbildung 7 auf Seite 14).^[66,67,101] Lange wurde angenommen, dass solche Clusteranionen, wie auch das in Kapitel 3.3 vorgestellte Anion $[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{20}]^{8-}$, für eine Alkylierung nicht nukleophil genug sind. Für beide Verbindungen konnte allerdings im Rahmen dieser Arbeit und im Rahmen der Masterarbeit von BERTRAM PETERS gezeigt werden, dass dies unter ionothermalen Bedingungen nicht gilt und eine Methylierung der terminalen Chalkogenatome möglich wird. Möglicherweise wird unter diesen Bedingungen eine Me^+ -Einheit unter heterolytischer Bindungsspaltung vom IL-Kation auf das Clusteranion übertragen. Eine solche Stabilisierung durch IL-Kation-Fragmente wurde auch schon in der Literatur beobachtet.^[26] Wie bereits in Kapitel 3.3 diskutiert, hat die Methylierung einen Einfluss auf die Bindungslängen innerhalb des Clusteranions: Die Bindung vom Sn-Atom zu den ehemals terminalen Se-Atomen wird durch die Methylierung naturgemäß verlängert (um 0,05 Å). Die restlichen Bindungen innerhalb des Anions bleiben aber praktisch unverändert. Abbildung 40 zeigt die Bindungslängen

von Verbindung **25** und $[\text{Cs}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{15,5}][\text{Mn}_4\text{Sn}_4\text{Se}_{17}]$ (**Q**) im Vergleich. Eine Übersicht über die genauen Bindungslängen und -winkel gibt Tabelle A5 im Anhang.

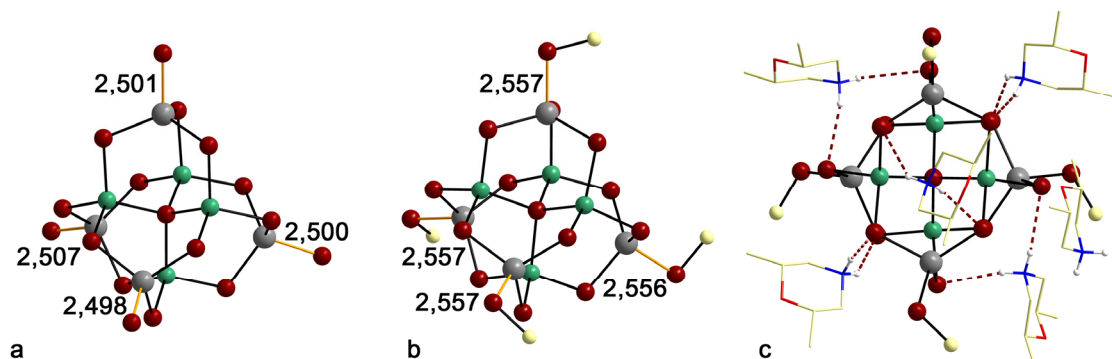


Abbildung 40. Vergleich der Molekülstrukturen der Clusteranionen in a) **Q** und b) **25** mit Angabe der Bindungslängen zum terminalen Se-Atom. c) Darstellung der Wasserstoffbrückenbindungen (rot) zwischen den Protonen der (dmmpH)⁺-Kationen und dem Clusteranion in **25**. An Kohlenstoff gebundene H-Atome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht gezeigt (grau: Sn, dunkelrot: Se, dunkelgrün: Mn, rot: O, blau: N, hellgelb: C, weiß: H).

Die verbrückenden Se-Atome auf den Kanten der Clusteranionen spannen eine viereckige Fläche senkrecht zu den vierzähligen Drehinversionsachsen des Tetraeders auf. In Verbindung **25** liegen (dmmpH)⁺-Kationen zum Ladungsausgleich vor. Die H-Atome konnten in der Kristallstruktur nicht lokalisiert werden, weshalb ihre Positionen berechnet wurden. Die Lage der H-Atome wird allerdings dadurch unterstützt, dass jeweils gegenüberliegende μ -Se-Atom-Ecken der viereckigen Flächen durch Wasserstoffbrückenbindungen (Länge 2,5574(12) bis 2,8760(8) Å) verbunden werden. Die relative Lage von Anion und Kationen ist in Abbildung 40c gezeigt.

Die Clusteranionen ordnen sich, jeweils gegeneinander verdreht, paarweise in der {110}-Ebene an; ihre Schwerpunkte kommen auf $(nb)/3$ ($n = 1,2$) zum Liegen. Dabei sind die Schwerpunkte zweier in der Ebene benachbarter Anionenpaare um $c/3$ gegeneinander verschoben. Die Anionen sind entlang a und b immer gleich ausgerichtet und entlang c gegeneinander verdreht wie in Abbildung 41 in einer Projektion entlang a und c gezeigt ist. Die Clusteranionen sind vereinfacht als Tetraeder dargestellt. Die Kationen ordnen sich entlang der Tetraederflächen zwischen den Clustern an.

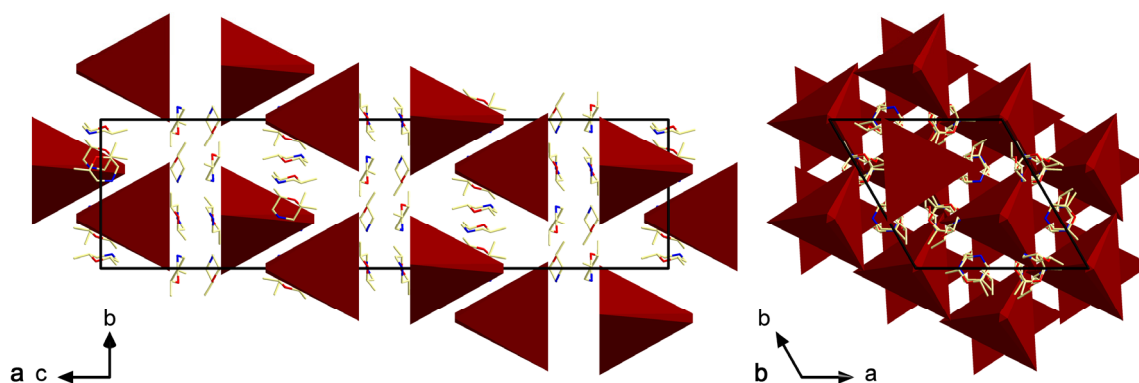


Abbildung 41. Anordnung der Clusteranionen (dargestellt als Tetraeder) in der Elementarzelle in **25** entlang der kristallografischen a) a- und b) c-Achse (rot: O, blau: N, hellgelb: C).

Darstellung und Kristallstruktur von $(\text{C}_4\text{C}_1\text{Im})_5[\text{Sn}_3\text{Se}_7]_2\text{Cl}$ (**26**)

Die Umsetzung von $\text{K}_2[\text{Sn}_2\text{Se}_5]$ mit GeCl_4 in $(\text{C}_4\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$ lieferte bei $120\text{ }^\circ\text{C}$ in Gegenwart von dmmp keine Kristalle. Durchführung der Reaktion in einer Mischung aus 450 mg $(\text{C}_4\text{C}_1\text{Im})\text{Cl}$ und 50 mg $(\text{C}_4\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$ in Gegenwart von 18-Krone-6 lieferte jedoch orangefarbene Blöcke von $(\text{C}_4\text{C}_1\text{Im})_5[\text{Sn}_3\text{Se}_7]_2\text{Cl}$ (**26**). Verbindung **26** kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $P\bar{3}m1$ mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle.

Tabelle 26. Kristallografische Kenndaten von **26**.

	26
Raumgruppe	$P\bar{3}m1$
$a, c / \text{\AA}$	13,846(3), 10,043(2)
$V / \text{\AA}^3$	1 667,4(8)
Z	1

Das Anion in Verbindung **26** besitzt eine $(\text{d-HC})_{2\text{D-reg}}$ -Struktur. Die Sn-Atome liegen in der $\{001\}$ -Ebenenschar mit einem Abstand von 10,043 Å zwischen Sn-Atomen benachbarter Schichten. Dabei sind im Gegensatz zu den anderen in dieser Arbeit vorgestellten Schichtstrukturen alle Schichten gleich angeordnet (AA-Stapelung) und nicht gegeneinander verdreht, sodass sich Kanäle entlang der kristallografischen c-Achse ergeben. Der kürzeste Se–Se-Abstand zwischen zwei Schichten beträgt 6,377 Å. Auch wenn auf Grund der kristallografischen Daten

keine Rückschlüsse auf die Art der vorliegenden Kationen gezogen werden konnten, spricht dieser Abstand für das Vorliegen von $(C_4C_1Im)^+$ -Kationen. Verbindung **26** zeichnet sich durch Cokristallisation einer $(C_4C_1Im)Cl$ -Einheit zwischen zwei Schichten aus. Das Cl^- -Anion ist fehlgeordnet. Es sitzt im Zentrum der sechsgliedrigen Ringe der Schichten; der Schwerpunkt der beiden fehlgeordneten Cl^- -Positionen liegt exakt zwischen den Schichten. Dies ist in Abbildung 42 verdeutlicht.

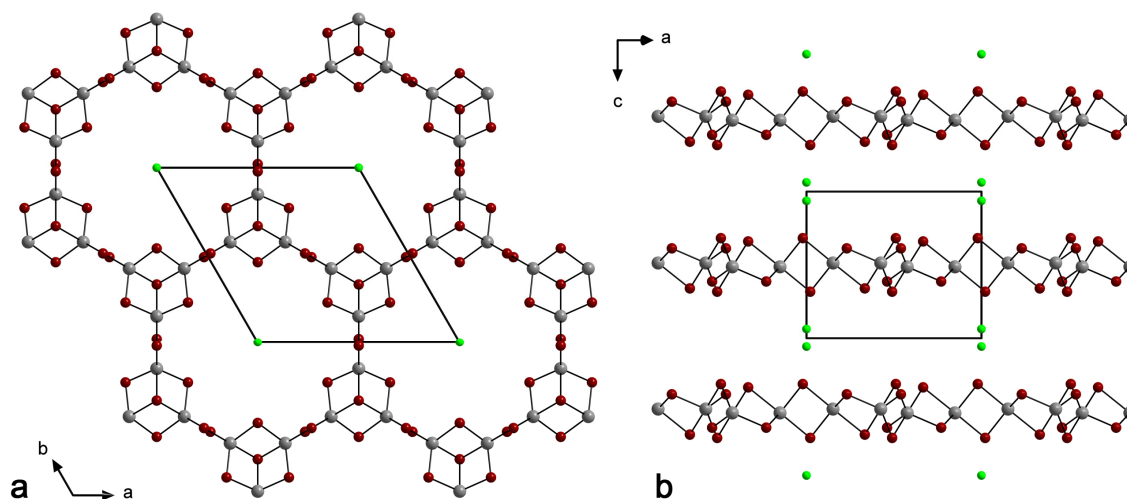


Abbildung 42. Blick auf die in **26** vorliegenden $[Sn_3Se_7]^{2-}$ -Schichten mitsamt Cl^- -Anionen in einer Projektion entlang a) c und b) b (grau: Sn, dunkelrot: Se, hellgrün: Cl).

Ähnliches wurde in der Literatur auch schon in der Verbindung $(C_2C_1Im)_5[Sn_3Se_7]Cl$ (**S**) beobachtet, in der ebenfalls AA-gestapelte Schichten vorliegen, zwischen denen Cl^- -Anionen an der gleichen Position platziert sind.^[111] Diese sind – relativ zu den Schichten – an gleicher Position angeordnet. Der Se–Se-Abstand ist in Verbindung **S** mit 5,574 Å jedoch um 0,8 Å kleiner. Dies kann mit dem Vorliegen des kleineren $(C_2C_1Im)^+$ -Kations erklärt werden. Die Autoren konnten in Verbindung **S** die Aggregation von drei $(C_2C_1Im)^+$ -Kationen über Wasserstoffbrückenbindungen an je ein Cl^- -Anion unter Bildung eines $\{(C_2C_1Im)_3Cl\}^{2+}$ -Kations nachweisen. Dieses ordnet sich zwischen den Schichten an. Es ist anzunehmen, dass Ähnliches in Verbindung **26** der Fall ist.

3.6 Die Verwendung neuer ILs

Es wurden zuletzt einige Testreaktionen durchgeführt, die einen Ausblick auf die Verwendung und Anwendbarkeit neuer ILs für Umsetzungen von Chalkogenidometallaten geben sollen.

Dazu wurden vom Arbeitskreis um MAIK FINZE von der JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG die ILs $(C_2C_1Im)[B(CN)_4]$ mit Tetracyanoborat-Anionen, sowie $(C_2C_1Im)[BF(CN)_3]$ und $(C_2C_1Im)[BF_2(CN)_2]$ mit Fluorido-Cyanoborat-Anionen zur Verfügung gestellt.

Darstellung und Kristallstruktur von $K_2[Sn_3Se_7]$ (**27**)

Umsetzungen von $[K_4(H_2O)_4][SnSe_4]$ mit $K_2[SnCl_6]$ in Gegenwart von dmmp bei 120 °C und 150 °C lieferten in den ILs mit Fluorido-Cyanoborat-Anionen keine kristallinen Produkte. Stattdessen war die Bildung von dunkelbraunen Lösungen zu beobachten. In $(C_2C_1Im)[B(CN)_4]$ entstand hingegen aus $[K_4(H_2O)_4][SnSe_4]$ und $K_2[SnCl_6]$ bei 120 °C die Verbindung $K_2[Sn_3Se_7]$ (**27**). Während die Umsetzung von $[K_4(H_2O)_4][SnSe_4]$ mit $K_2[SnCl_6]$ in $(C_4C_1C_1Im)[BF_4]$ die Verbindung **22** mit anionischem 3D-Netzwerk lieferte, die ausschließlich IL-Kationen als Gegenionen enthält, war in Verbindung **27** erstmals der Einbau von K^+ -Ionen in eine ionothermal dargestellte Verbindung möglich. Dies liegt an dem jeweils vorliegenden IL-Anion: In $(C_4C_1C_1Im)[BF_4]$ kann sich $K[BF_4]$ als Nebenprodukt bilden, das eine geringe Löslichkeit in den ILs besitzt und aus der IL nachweislich als Feststoff ausfällt. In $(C_2C_1Im)[B(CN)_4]$ müsste sich $K[B(CN)_4]$ bilden, dessen Löslichkeit offenbar deutlich höher ist. Dies ermöglicht es, dass die K^+ -Ionen in Lösung verbleiben und so im Reaktionsprodukt mit auskristallisieren können, was diese IL für die Synthese von rein anorganischen Chalkogenidometallaten interessant macht.

Verbindung **27** kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $P6_122$ mit zwölf Formeleinheiten in der Elementarzelle. Eine Übersicht über die kristallografischen Daten gibt Tabelle 27.

Tabelle 27. Kristallografische Kenndaten von **27**.

	27
Raumgruppe	$P6_122$
$a, c / \text{\AA}$	13,843(1), 43,384(5)
$V / \text{\AA}^3$	7 199,5(1)
Z	12

Das Anionengitter entspricht der **(d-HC)_{2D-reg}**-Struktur. Die Sn-Atome liegen in der {006}-Ebenenschar mit einem Schichtabstand von 7,231 Å zwischen Sn-Atomen benachbarter Schichten. Der Schichtabstand gemessen als Se–Se-Abstand beträgt 3,162 Å und ist damit ähnlich dem in der analogen Cs-Verbindung oder in verwandten [Sn₃Se₇]²⁻-Salzen, die Ammoniumionen an Stelle der Imidazoliumionen als Gegenionen enthalten (vergleiche dazu Tabelle 5 auf Seite 28). Dieser kleine Schichtabstand spricht für das Vorliegen fehlgeordneter K⁺-Ionen und nicht für (C₂C₁Im)⁺-Kationen zum Ladungsausgleich. Die Atomabstände und -winkel zeigen keine Auffälligkeiten und liegen im zu erwartenden Bereich. In der hexagonalen Raumgruppe lässt sich allerdings nur die Position von 0,5 K⁺-Kationen pro Formeleinheit bestimmen. Berücksichtigt man die Position der übrigen fehlgeordneten K⁺-Kationen, lässt sich die Struktur nur noch in der Raumgruppe $P1$ lösen. Tatsächlich liegt vermutlich eine „feste Lösung“ vor, in der die K⁺-Ionen überall zwischen den Schichten liegen. Vermutlich ordnen sie sich dabei wie auch in Cs₂[Sn₃Se₇] auch in Verbindung **27** in den durch das Anionengitter gebildeten Kanälen entlang c an, wie dies in Abbildung 43b illustriert ist. Die Fehlordnung von insgesamt 1,5 K⁺-Ionen pro Formeleinheit spricht für eine hohe Mobilität der Kationen innerhalb der Struktur. Abbildung 43a und b zeigt einen Blick auf die [Sn₃Se₇]²⁻-Schichten und eine Seitenansicht, jeweils zusammen mit den K⁺-Kationen. Das einzige K-Atom, das nicht über mehrere Positionen fehlgeordnet ist, komplettiert – leicht verzerrt – je zwei **d-HC**-Einheiten zum Cuban und verknüpft so zwei benachbarte Schichten (Abbildung 43c). Es ist quadratisch antiprismatisch durch acht Se-Atome koordiniert.

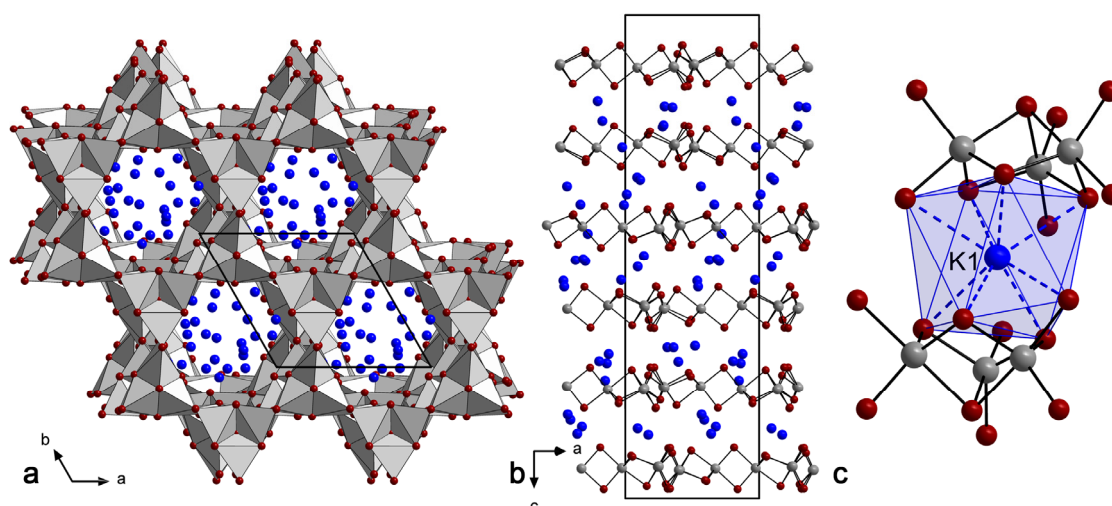


Abbildung 43. a) Blick auf die $[\text{Sn}_3\text{Se}_7]^{2-}$ -Schichten in **27** in einer Projektion entlang *c* und b) parallel zu den Schichten zusammen mit den K^+ -Kationen. c) Das einzige nicht fehlgeordnete K^+ -Kation in der Struktur verbrückt zwei **d-HC**-Einheiten benachbarter Schichten und ist durch Se-Atome quadratisch antiprismatisch koordiniert (grau: Sn, dunkelrot: Se, blau: K).

Darstellung und Kristallstruktur von $(\text{dmmpH})_4[\text{Sn}_2\text{Se}_6]$ (**28**) und $(\text{C}_2\text{C}_1\text{Im})_2(\text{dmmpH})_2[\text{Sn}_6\text{Se}_{14}]$ (**29**)

Durchführung der gleichen Reaktion bei 150 °C statt 120 °C lieferte zwei verschiedene Verbindungen nebeneinander: gelbe kristalline Stäbe von $(\text{dmmpH})_4[\text{Sn}_2\text{Se}_6]$ (**28**) sowie orangefarbene kristalline Blöcke von $(\text{C}_2\text{C}_1\text{Im})_2(\text{dmmpH})_2[\text{Sn}_6\text{Se}_{14}]$ (**29**). Es war also auch hier die Isolation von Verbindungen möglich, die nicht nur das IL-Kation als Gegenion enthalten. Das IL-Kation wurde teilweise oder vollständig durch protonierte dmmp-Moleküle ersetzt. Tabelle 28 fasst die kristallografischen Kenndaten zusammen.

Tabelle 28. Kristallografische Kenndaten von **28** und **29**.

	28	29
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/c$
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> / Å	6,158(1), 22,381(4), 14,642(3)	20,616(4), 13,857(3), 19,629(4)
β / °	93,6(3)	107,4(3)
<i>V</i> / Å ³	2 014,1(7)	5 351(2)
<i>Z</i>	2	4

Verbindung **28** enthält das ein zwei kantenverknüpften **TD**-Einheiten bestehendes $[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{4-}$ -Anion. Die Schwerpunkte dieser Anionen ordnen sich nach dem Motiv einer innenzentrierten Packung an. N–H \cdots Se-Brücken zu den Gegenionen verknüpfen die Anionen miteinander. Abbildung 44 zeigt die Elementarzelle von Verbindung **28**.

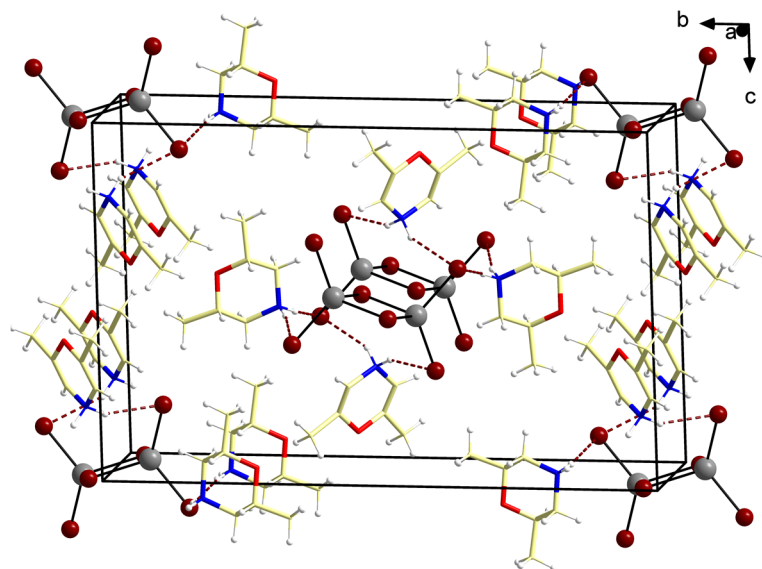


Abbildung 44. Elementarzelle von **28** mit N–H \cdots Se-Brücken in rot dargestellt (grau: Sn, dunkelrot: Se, rot: O, blau: N, hellgelb: C, weiß: H).

Verbindung **29** besitzt als Anionenstruktur **(d-HC) $_{2D\text{-reg}}$** -Sn-Se-Schichten. Die Sn-Atome liegen in der $\{\bar{4}04\}$ -Ebenenschar mit einem Schichtabstand von 8,099 Å zwischen Sn-Atomen benachbarter Schichten. Der kürzeste Se–Se-Abstand zwischen den Schichten beträgt 4,365 Å und ist damit deutlich kürzer als der in Verbindungen, die nur Imidazoliumkationen als Gegenionen enthalten. $(\text{C}_2\text{C}_1\text{Im})_2[\text{Sn}_3\text{Se}_7]$ ist nicht bekannt und kann deshalb nicht zum Vergleich herangezogen werden. Der kürzeste Se–Se-Abstand ist ähnlich dem in $[\text{Et}_4\text{N}]_4[\text{Sn}_6\text{Se}_{14}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, aber deutlich länger als in den Verbindungen, die nur Ammoniumkationen als Gegenionen enthalten (vergleiche dazu Tabelle 5 auf Seite 28). Die Sn–Se-Bindungslängen und -winkel zeigen keine Auffälligkeiten.

Abbildung 45a zeigt einen Blick entlang der Schichten mit Gegenionen. Es bilden sich N–H \cdots Se-Wasserstoffbrückenbindungen (in Abbildung 45 in rot dargestellt, Länge 2,559(1) – 2,710(1) Å) zwischen den $(\text{dmmpH})^+$ -Kationen und den Schichten aus.

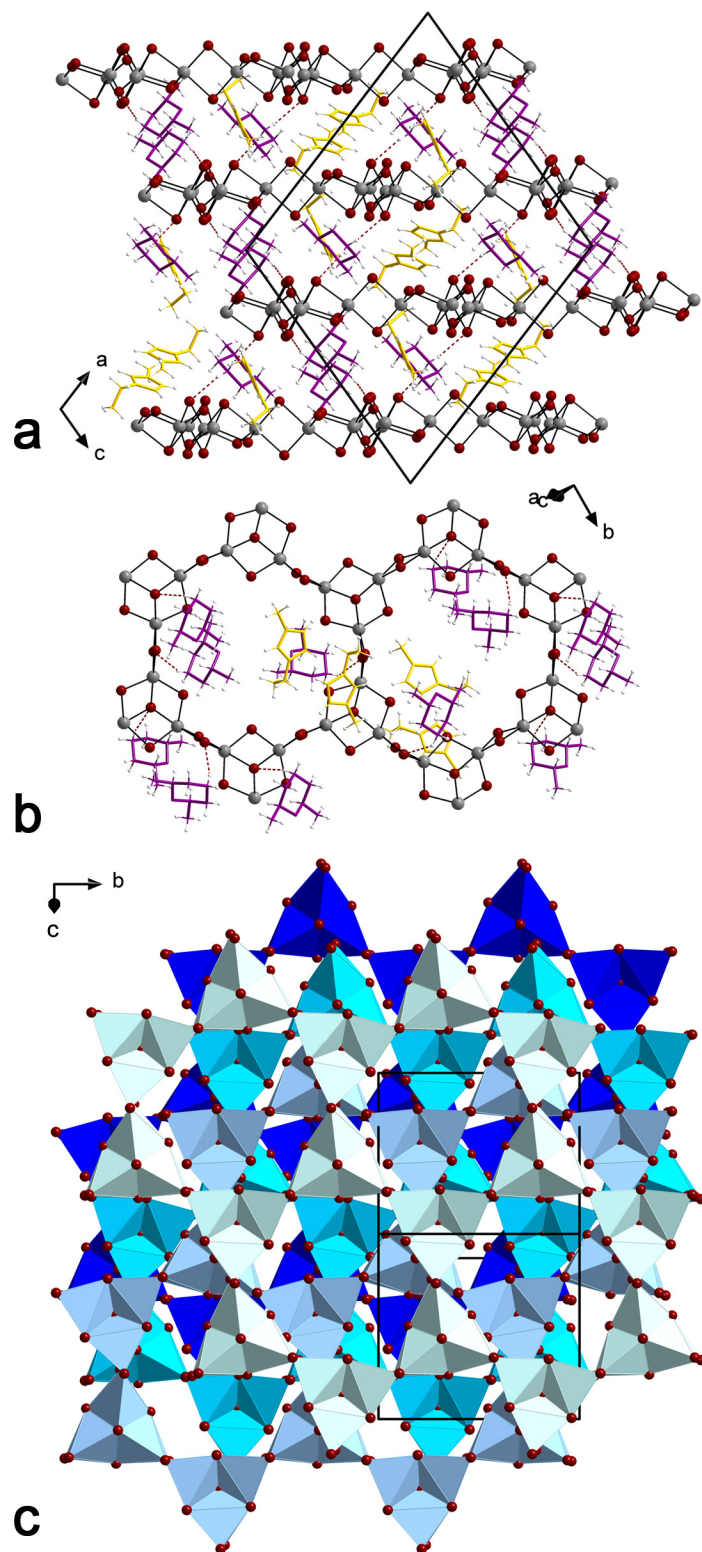


Abbildung 45. a) Blick parallel zu den Schichten in **29** in einer Projektion entlang b mit Gegenionen. b) Blick auf eine Schicht mit Gegenionen. c) Blick auf die in der $\{404\}$ -Ebeneschar liegenden Schichten in Polyederdarstellung (einzelne Schichten in verschiedenen Blautönen eingefärbt; grau: Sn, dunkelrot: Se, weiß: H, gelb: $(C_2C_1Im)^+$, violett: $(dmmpH)^+$).

Wie ein Blick auf eine Schicht in Abbildung 45b verdeutlicht, ordnen sich die Kationen so zwischen den Schichten an, dass möglichst intensive Wasserstoffbrückenwechselwirkungen resultieren. Die Schichten sind so gegeneinander verschoben und verdreht, dass sich keine offenen Kanäle ergeben, wie es zum Beispiel in Verbindung **27** beobachtet wurde. Die offenen Waben einer Schicht werden durch die darüber und darunter liegenden Schichten verdeckt (Abbildung 45c).

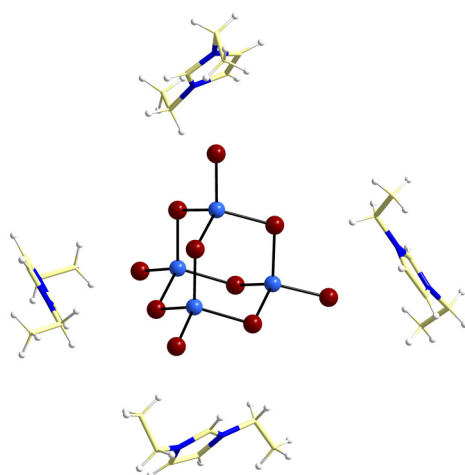
Darstellung und Kristallstruktur von $(\text{C}_2\text{C}_1\text{Im})_4[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]$ (30**)**

Umsetzungen ausgehend von $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]$ mit $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in Gegenwart von dmmp bei 120 °C, wie sie für die Synthese der Zeoball-Salze durchgeführt wurden, lieferten in keiner der drei ILs $(\text{C}_2\text{C}_1\text{Im})[\text{B}(\text{CN})_4]$, $(\text{C}_2\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}(\text{CN})_3]$ sowie $(\text{C}_2\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_2(\text{CN})_2]$ identifizierbare Ergebnisse.

Ausgehend von $[\text{Cs}_4(\text{H}_2\text{O})_x][\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]$, das in Gegenwart von dmmp in allen drei ILs bei 120 °C umgesetzt wurde, konnte $(\text{C}_2\text{C}_1\text{Im})_4[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]$ (**30**) in $(\text{C}_2\text{C}_1\text{Im})[\text{B}(\text{CN})_4]$ und $(\text{C}_2\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}(\text{CN})_3]$ erhalten werden. Optisch intakt blieb auch bei diesen Umsetzungen nur $(\text{C}_2\text{C}_1\text{Im})[\text{B}(\text{CN})_4]$. Bei der Verwendung von ILs mit Fluorido-Cyanidoborat-Anionen bildete sich abermals eine braune Flüssigkeit. Im Gegensatz zu den Umsetzungen ausgehend von $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_3][\text{SnSe}_4]$ konnten gelbe Kristalle von Verbindung **30** jedoch aus zwei ILs gewonnen werden: $(\text{C}_2\text{C}_1\text{Im})[\text{B}(\text{CN})_4]$ und $(\text{C}_2\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}(\text{CN})_3]$. Ob dies an dem deutlich größeren Cs^+ -Kation oder an der Gegenwart eines Germanats anstelle eines Stannats liegt, bleibt zu klären. Gegebenenfalls hilft eine genauere Analyse der Zersetzungsprodukte, die die braune Farbe verursachen können. Dabei handelt es sich vermutlich um organische Zersetzungsprodukte und Chalkogenide. Verbindung **30** kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $P4_2n$. Die kristallografischen Daten sind in Tabelle 29 zusammengefasst. Abbildung 46 zeigt die Molekülstruktur von Verbindung **30**. Das einzige kristallografisch unabhängige $(\text{C}_2\text{C}_1\text{Im})^+$ -Kation ist fehlgeordnet, sodass sich nicht unterscheiden lässt, welches der N-Atome methyliert und welches ethyliert ist.

Tabelle 29. Kristallografische Daten von **30**.

30	
Raumgruppe	$P4_2n$
$a, c / \text{\AA}$	13,648(8), 12,018(6)
$V / \text{\AA}^3$	2 238,6(3)
Z	2

Abbildung 46. Molekülstruktur von **30** (dunkelrot: Se, hellblau: Ge, blau: N, gelb: C, weiß: H).

Zusätzlich wurden Testreaktionen in ILS durchgeführt, die Metallate als Anionen enthalten. Dazu wurden aus dem Arbeitskreis um ANDREAS TAUBERT von der UNIVERSITÄT POTSDAM ILS zur Verfügung gestellt: $(C_nC_1Pyr)_2[ZnCl_4]$ ($n = 4, 12$; Pyr = Pyrrolidinium) sowie $(C_2C_1Im)_2[Co(SCN)_4]$. Umsetzungen ausgehend von $[K_4(H_2O)_4][SnSe_4]$ in Gegenwart von dmmp oder *en* bei 120 °C in den reinen ILS $(C_nC_1Pyr)_2[ZnCl_4]$ ($n = 4, 12$) oder in einer Mischung dieser mit $(C_4C_1C_1Im)Cl$ lieferten keine verwertbaren Produkte. Nach der Ionothermalreaktion lagen blutrote Lösungen vor, die farblose Kristalle enthielten. Im Rahmen dieser Arbeit konnten keine Umsetzungen in ILS mit Imidazoliumkationen und $[ZnCl_4]^{2-}$ -Anionen durchgeführt werden.

In $(C_2C_1Im)_2[Co(SCN)_4]$ wurden erste Testreaktionen ausgehend von $K_2[Sn_2Se_5]$ beziehungsweise $[K_4(H_2O)_4][SnSe_4]$ mit $[TiCl_4(thf)_2]$ ohne Amin und in Gegenwart von dmmp oder *en* bei 120 °C durchgeführt. Es konnten lediglich ausgehend von

$K_2[Sn_2Se_5]$ in Gegenwart von *en* Kristalle erhalten werden. Dabei handelt es sich um rosafarbene Kristalle der bisher unbekannten Verbindung $[Co(en)_3]_2[Co(en)_2(SCN)_2]_3[Co(en)(SCN)_4](SCN)_2$ (**31**). In dieser liegen verschiedene gemischt durch *en* oder $(SCN)^-$ substituierte kationische, neutrale und anionische oktaedrische Cobalt-Komplexe nebeneinander vor.

Um den Einfluss des Kations genauer zu untersuchen, wurden zudem Versuche in ILs mit Pyrrolidinium-, Phosphonium- oder Ammoniumkationen durchgeführt. Es wurden Versuche ausgehend von $K_2[Sn_2Se_5]$ beziehungsweise $[K_4(H_2O)_4][SnSe_4]$ mit $[TiCl_4(thf)_2]$ ohne Amin und in Gegenwart von dmmp, *en*, hda oder dabco bei 120 °C und 150 °C in $(C_4C_1Pyrr)[F_3CSO_3]$ durchgeführt. In Gegenwart von dmmp (120 °C), *en* (120 °C und 150 °C) und dabco (120 °C und 150 °C) konnten orangefarbene oder gelbe, mikrokristalline Feststoffe erhalten werden, die sich allerdings nicht für eine Einkristallstrukturanalyse eigneten. Eine Optimierung der Reaktionsbedingungen oder die Verwendung anderer Anionen konnte noch nicht durchgeführt werden.

Die Umsetzung von $[K_4(H_2O)_4][SnSe_4]$ mit $[TiCl_4(thf)_2]$ in $(C_4C_1Pyrr)[F_3CSO_3]$ in Gegenwart von hda bei 120 °C lieferte orangefarbene hexagonale kristalline Plättchen (*hP*, $a = 13,914 \text{ \AA}$, $c = 36,009 \text{ \AA}$, $V = 6032,98 \text{ \AA}^3$), bei denen es sich vermutlich um $(C_4C_1Pyrr)_2[Sn_3Se_7]$ (**32**) handelt. Das Anion besitzt ebenfalls das **(d-HC)_{2D-reg}**-Strukturmotiv. Aufgrund einer starken Fehlordnung der Schichten konnte keine vollständige Strukturlösung erhalten werden. Die Sn-Atome verschiedener Schichten besitzen einen kürzesten Abstand von 8,984 Å. Der kürzeste Abstand zwischen Se-Atomen unterschiedlicher Schichten beträgt 5,063 Å. Er ist damit kürzer als in Verbindungen, die nur Imidazoliumkationen enthalten (5,244 bis 5,911 Å).

Umsetzungen unter ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen in $[(C_4)_4P](MeSO_3)$ lieferten farblose bis gelbe Feststoffe in gelber oder brauner Flüssigkeit. In $[(C_4)_3C_1N](MeSO_3)$ wurden farblose oder blassgelbe Niederschläge in dunkler Flüssigkeit erhalten. Umsetzungen in $[(HOC_2)_3C_1N](SO_3Me)$ führten zur Bildung farbloser, gelber, brauner oder schwarzer, nicht charakterisierter Niederschläge.

3.7 Untersuchung ausgewählter Verbindungen mittels UV-Vis-Spektroskopie

Abbildung 47 zeigt die UV-Vis-Spektren der Verbindungen **4**, **5**, **27** und **32**, die alle Anionen mit **(d-HC)_{2D-reg}**-Struktur besitzen. Die Verbindungen unterscheiden sich in der Art des vorliegenden Kations: Imidazolium-Kationen (**4**), protonierte hda-Moleküle (**5**), K⁺-Kationen (**27**) und Pyrrolidinium-Kationen (**32**).

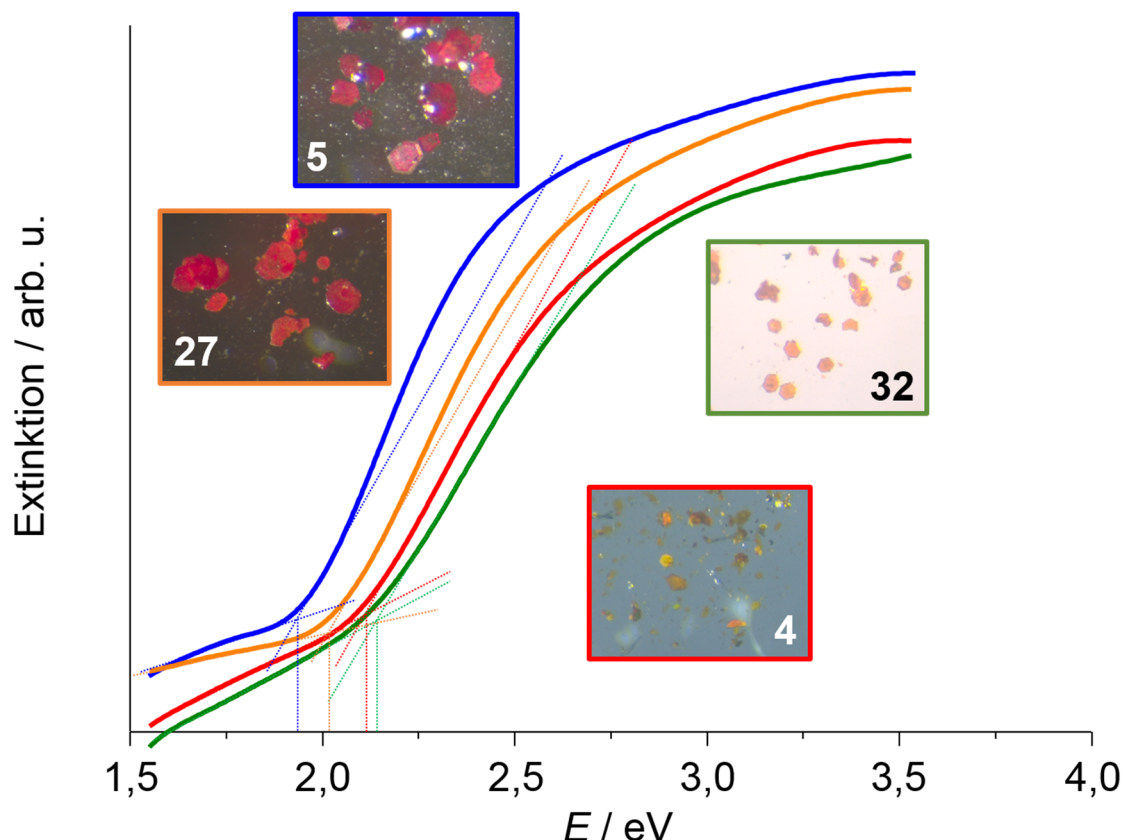


Abbildung 47. UV-Vis-Spektren der Verbindungen **4**, **5**, **27** und **32**, mit **(d-HC)_{2D-reg}**-Anionenstruktur und unterschiedlichen Kationen.

Deutlich erkennt man die Korrelation zwischen der optischen Anregungsenergie E_{onset} , der Farbe der Kristalle und dem Schichtabstand der **(d-HC)_{2D-reg}**-Schichten. Die genauen Werte sind in Tabelle 30 angegeben. Der E_{onset} -Wert der dunkelroten beziehungsweise roten Kristalle der Verbindungen **5** und **27** ist mit 1,93 eV beziehungsweise 2,01 eV deutlich kleiner als der in den gelben bis orangefarbenen Kristallen der Verbindungen **4** und **32** (2,11 eV und 2,14 eV). Entsprechend beobachtet man in den Verbindungen **4** und **32** einen um fast 2 Å größeren Schichtabstand als in den Verbindungen **5** und **27**.

Tabelle 30. Mittels UV-Vis-Spektroskopie bestimmte optische Anregungsenergien der Verbindungen **4**, **5**, **27** und **32** in Korrelation mit dem Abstand der (**d-HC**)_{2D-reg}-Schichten in den Kristallstrukturen.

	4	5	27	32
Kristallfarbe	gelb – orangefarben	dunkelrot	rot	gelb – orangefarben
E_{onset} / eV	2,11	1,93	2,01	2,14
Schichtabstand / Å	5,244	3,580	3,162	5,063

Die Werte ähneln literaturbekannten Daten. So wurden für Imidazoliumsalze mit dem gleichen Strukturmotiv Werte von 2,0 bis 2,2 Å bestimmt.^[47]

Abbildung 48 zeigt die UV-Vis-Spektren der Verbindungen **25** und **Q**, die beide P1-Clusteranionen besitzen. Tabelle 31 gibt die zugehörigen Werte der optischen Anregungsenergien für diese beiden Verbindungen und zusätzlich für $[\text{Na}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{34}][\text{Mn}_4\text{Sn}_4\text{Se}_{17}]$ (**T**) sowie $[\text{K}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{16}(\text{MeOH})_{0,5}][\text{Mn}_4\text{Sn}_4\text{Se}_{17}]$ (**U**) an.^[65,66]

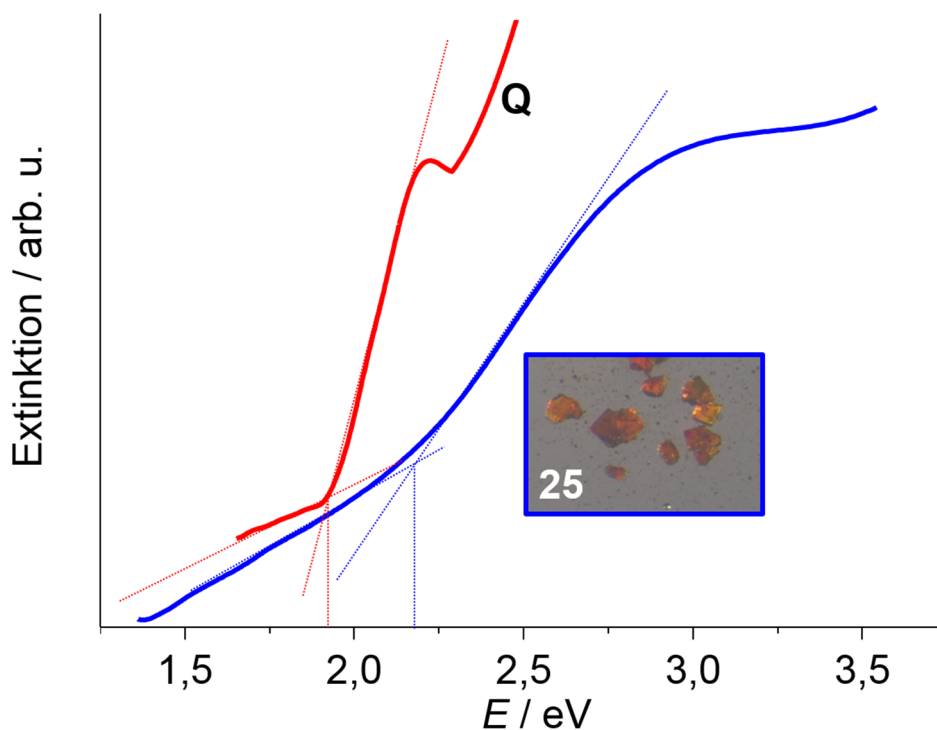


Abbildung 48. Vergleich der UV-Vis-Spektren von **25** und **Q**.

Tabelle 31. Mittels UV-Vis-Spektroskopie bestimmte optische Anregungsenergien der Verbindungen **25** und **Q**.

	25	Q	T	U
Kristallfarbe	orangefarben	rot	gelb – orangefarben	orangefarben – rot
E_{onset} / eV	2,18	1,92	2,3	2,27

Der E_{onset} -Wert für Verbindung **25** liegt zwischen dem des Cs-Salzes **Q** und denen der Na- und K-Salze **T** und **U**. Dies korreliert in etwa mit den beobachteten Farben der Kristalle.

Prinzipiell sind verschiedene Gründe für die beobachteten Trends der Anregungsenergien denkbar: Zunächst einmal liegen in allen Verbindungen unterschiedliche Gegenionen vor. So wird für die literaturbekannten Hydratsalze von $[\text{Mn}_4\text{Sn}_4\text{Se}_{17}]^{10-}$ beim Übergang vom schwersten homologen Kation Cs^+ in Verbindung **Q** über K^+ in Verbindung **U** zum leichtesten Kation Na^+ in Verbindung **T**, die alle hydratisiert vorliegen, erwartungsgemäß eine Blauverschiebung der Banden beobachtet, weil der Wassergehalt entsprechend der Ladungsdichte der Kationen zunimmt. Dazu passt, dass auch bei Vorliegen eines protonierten Amins als Gegenion eine Blauverschiebung beobachtet wird, denn hier weitet sich die Struktur auf andere Weise auf. Dabei sollte allerdings nicht unberücksichtigt bleiben, dass die P1-Clusteranionen in Verbindung **25** zusätzlich methyliert sind, wodurch eine Reduktion der negativen Ladung von -10 auf -6 stattfindet. Durch diese organische Dekoration ist das Clusteranion weniger festkörperartig. Dies führt ebenfalls zu einer Blauverschiebung der Banden, was auch schon in der Literatur beobachtet wurde. So werden für Cluster der Zusammensetzung $[\text{Cu}_5\text{Ga}_{30}\text{S}_{52}\text{X}]^{n-}$ abhängig von der Art der Clusterecken ansteigende E_{onset} -Werte beobachtet: 3,08 eV ($\text{X} = (\text{SH})_4$, $n = -13$), 3,62 eV ($\text{X} = (\text{SH})_{1,5}\text{Cl}(\text{C}_4\text{Im})_{1,5}$, $n = -11,5$ ($\text{C}_4\text{Im} = 1\text{-Butyl-2-Methylimidazol}$)) und 3,68 eV ($\text{X} = (\text{SH})_2(\text{C}_4\text{Im})_2$, $n = -11$).^[26] Zuletzt können Unterschiede in der Packungsdichte der Strukturen zur Begründung herangezogen werden.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit sollte das Reaktionsverhalten von Chalkogenidotetrelaten in ionothermalen Umsetzungen genauer untersucht werden. Dabei wurden sowohl die bereits in der Literatur verwendeten binären Präkursoren, die das $[\text{SnSe}_4]^{4-}$ - und das $[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]^{4-}$ -Anion enthalten oder das Salz $\text{K}_2[\text{Sn}_2\text{Se}_5]$ mit einem 3D-Netzwerk eingesetzt, als auch Salze bisher nicht untersuchter Anionen wie $[\text{Sn}_4\text{Se}_{10}]^{4-}$ oder $[\text{M}_4\text{Sn}_4\text{Se}_{17}]^{10-}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Cd}$). Es wurden dabei folgende Parameter variiert: die Temperatur, die Reaktionszeit, der Zusatz verschiedener Metallsalze und der Einfluss verschiedener Amine oder Ammoniumsalze. Erstmals wurde der Einfluss von IL-Mischungen genauer beleuchtet, sowie ILs mit neuen Kationen und Anionen getestet. Es konnten einige Selenidometallate unterschiedlicher Topologie und Zusammensetzung dargestellt werden (vergleiche Abbildung 49). Zusätzlich wurden ersten Testreaktionen mit Sulfido- oder Telluridometallaten durchgeführt.

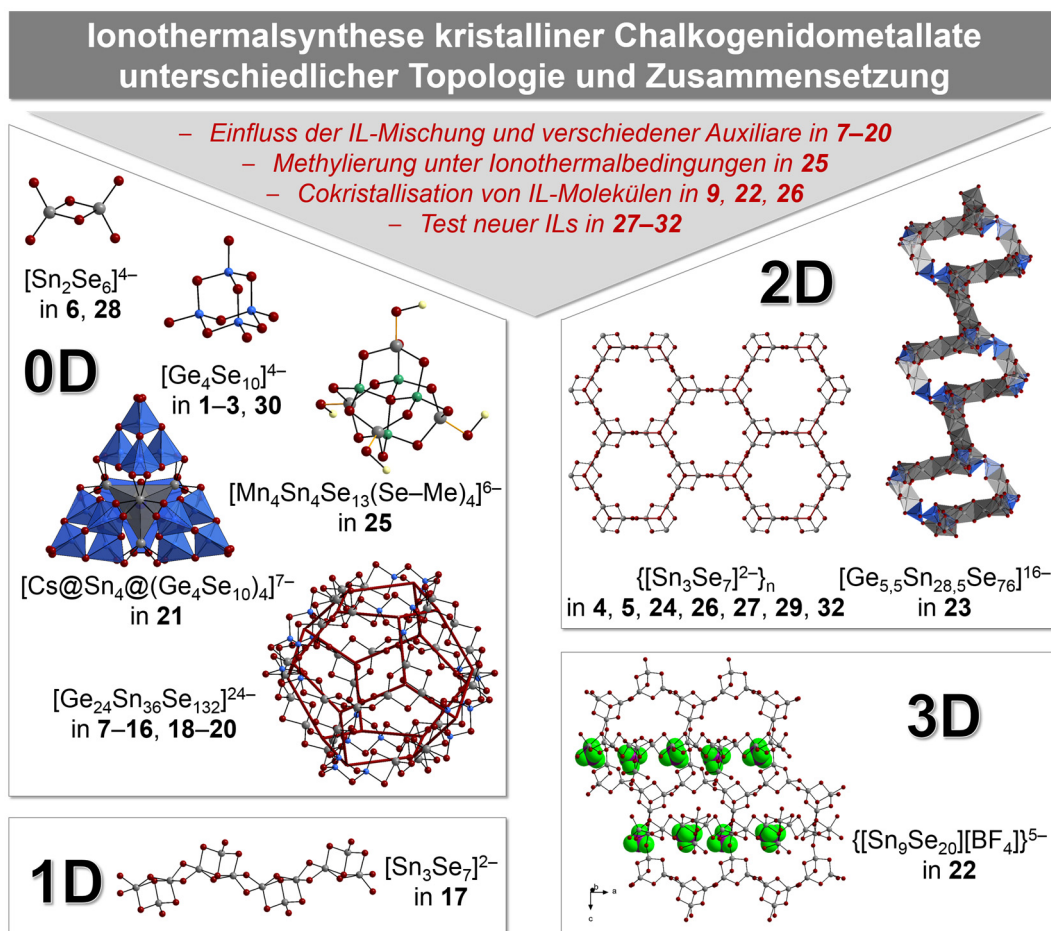


Abbildung 49. Überblick über die in dieser Arbeit ionothermal dargestellten Verbindungen.

In weiteren Untersuchungen zur Synthese des Zeoball-Clusteranions $[\text{Ge}_{24}\text{Sn}_{36}\text{Se}_{132}]^{24-}$ wurden erstmals gezielt Mischungen von ILs eingesetzt. Es stellte sich heraus, dass durch unterschiedliche Mischungsverhältnisse von $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, [\text{BF}_4]$) die Reaktivität der Reaktionsmischung durch Komplexbildung genauer eingestellt werden kann. Ausgehend von $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]$ und $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ konnten in Gegenwart von dmmp verschiedene Zeoball-Salze synthetisiert werden (**7–16**, **18–20**). Die Anordnung der Anionen in der Elementarzelle wurde durch das IL-Kation und den Zusatz weiterer Auxiliare wie $[\text{NMe}_4]\text{Br}$ und 18-Krone-6 beeinflusst. Zusätzlich wurde der Einfluss verschiedener Amine getestet, was die Ausbildung von Verbindungen mit verschiedenen literaturbekannten 2D-Schichtstrukturen, $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_4[\text{Sn}_6\text{Se}_{14}]$ (**B**) und $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_2[\text{Ge}_{0,83}\text{Sn}_{3,17}\text{Se}_{9,06}]$ (**F**), und einer 1D-Kettenstruktur (**17**) erlaubte. Durch Zusatz eines Polykation-Salzes, $[\text{Pt}@\text{Bi}_{10}](\text{AlBr}_4)_4$, bei der Umsetzung von $[\text{Cs}_4(\text{H}_2\text{O})_x][\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]$ mit $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und dmmp in IL-Mischungen konnte Verbindung **21** erhalten werden, die ein *pseudo*-P2-Clusteranion enthält. Weitere Versuche ausgehend von $[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]^{4-}$ -Salzen mit oder ohne Zusatz eines weiteren Metallsalzes, führten lediglich zur Rekristallisation des Germanatanions mit verschiedenen Gegenionen (**1–3**, **30**). Der Reaktionsraum Ge/Sn/Se wurde weiter untersucht, indem verschiedene Selenidometallate mit Ge- oder Sn-Salzen umgesetzt wurden. Zumeist kam es zur Bildung verschiedener Verbindungen mit Anionen mit 2D-Schichtstrukturen wie **B** und **F**. Es konnten jedoch auch zwei neue Verbindungen isoliert werden: Verbindung **23** mit einem Anion mit ternärer 2D-Schichtstruktur sowie Verbindung **22** mit einem binären anionischen 3D-Netzwerk als Anion. Verbindung **22** zeichnet sich dadurch aus, dass eine Formeleinheit der IL pro Formeleinheit des Metallats kokristallisiert. Die Kokristallisation von ILs konnte auch im Zeoball-Salz **9** sowie in Verbindung **26** beobachtet werden. Verbindung **26** besitzt eine lamellare $[\text{Sn}_3\text{Se}_7]^{2-}$ -Schichtstruktur, die ein prominentes Strukturmotiv der Selenidostannate darstellt und ebenfalls in den Verbindungen **4**, **5**, **24**, **27**, **29** und **32** beobachtet wurde. Abhängig von der Natur des Gegenions (Imidazolium-, Pyrrolidinium-, Ammonium- oder Alkalimetallkationen) variiert hierbei der Abstand der $[\text{Sn}_3\text{Se}_7]$ -Schichten. Die Verwendung von ILs mit $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anionen statt $[\text{BF}_4]^-$ -Anionen erlaubte mit Verbindung **27** erstmals die ionothermale Darstellung einer Verbindung mit Alkalimetallen als Gegenion,

was auf die Stabilität beziehungsweise Instabilität des festen Nebenproduktes KX ($X^- = [B(CN)_4]^-$ oder $[BF_4]^-$) zurückgeführt wird. Verbindung **25** konnte ausgehend von $K_2[Sn_2Se_5]$ und $MnCl_2$ dargestellt werden und enthält ein ternäres P1-Clusteranion. Hier wurde erstmals die Methylierung eines Selenidometallat-Clusters beobachtet.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten einige neue Erkenntnisse gewonnen werden, dennoch bleiben noch Fragen offen. Bezüglich der Umsetzung von Sulfido- und Telluridometallaten müssen in erster Linie die Kristallisationsbedingungen optimiert werden. Dies kann durch Zusatz geeigneter Auxiliare geschehen, entscheidender dürfte aber die Wahl der richtigen Temperatur sein. Dabei sollten Reaktionen ausgehend von Sulfidostannaten bei hohen Temperaturen (größer als $180\text{ }^\circ\text{C}$), die ausgehend von Telluridostannaten bei niedrigen Temperaturen (maximal $100\text{ }^\circ\text{C}$) getestet werden. Sind erfolgreiche Umsetzungen von Sulfidostannaten in ILs möglich, lohnt mitunter der Einsatz von Verbindungen mit stabileren T3-Clusteranionen $[M_5Sn_5S_{20}]^{10-}$ als ternäre Präkursoranionen an Stelle von Verbindungen mit P1-Clusteranionen.

Die Optimierung der ionothermalen Reaktionsbedingungen steht auch für die Umsetzung von Selenidogermanaten noch aus. Konzentrationsänderungen oder aber auch die Wahl anderer, höherer Temperaturen könnten die Kristallisation fördern. Eine genauere Untersuchung der meist klaren Lösungen beispielsweise mittels NMR-Spektroskopie könnte Rückschlüsse darauf erlauben, welche Ge-Verbindung in Lösung vorliegt. Auch könnte sich der Einsatz anderer Präkursor-Anionen wie beispielsweise $[GeSe_4]^{4-}$ -Anionen lohnen.^[153]

Nach Optimierung der Kristallisationsbedingungen der Telluridometallate könnte auch die ionothermale Umsetzung von Metallaten der Gruppe 13 gelingen. Dabei ist vermutlich der Zusatz hochgeladener Metallkationen zur Kompensation der vergleichsweise geringen positiven Ladung des Gruppe-13-Metallkations förderlich.

Generell gilt es, genauere Erkenntnisse über die Löslichkeit von Metallsalzen in ILs zu gewinnen, da eine zu geringe Löslichkeit ein Grund dafür sein kann, warum sich diese so selten in die Zielverbindungen einbauen. Diese Löslichkeit könnte durch die Wahl geeigneter Anionen oder den Zusatz von

Komplexierungsreagenzien gefördert werden. Die neu gewonnen Erkenntnisse könnten auch bei Untersuchungen zur weiteren Funktionalisierung des Zeoball-Anions helfen, beispielsweise in Kationaustausch- oder Vernetzungsreaktionen.

Die Untersuchungen zur Umsetzung von Verbindungen mit Polyanionen mit Verbindungen mit Polykationen sollten ausgebaut werden. Dies beinhaltet die Anwendung anderer Reaktionsbedingungen wie beispielsweise der Art der verwendeten IL. Aber auch Umsetzungen ausgehend von Verbindungen, die bereits größere Polyanionen enthalten oder die Umsetzung mit anderen Polykationen wie beispielsweise $[\text{Sb}_7\text{Se}_8\text{Br}_2]^{3+}$ oder $[\text{Sb}_{13}\text{Se}_{16}\text{Br}_2]^{5+}$ könnten interessant sein.^[90]

Die *in situ*-Methylierung von Chalkogenidometallaten unter Ionothermalbedingungen sollte genauer untersucht werden. Dabei könnten NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktionslösung helfen, um genauere Erkenntnisse über den ablaufenden Mechanismus zu gewinnen und erlaubt so möglicherweise eine gezielte Methylierung. Außerdem sollten Imidazoliumkationen mit anderen Substitutionsmustern wie $(\text{C}_2\text{C}_2\text{Im})[\text{BF}_4]$ oder $(\text{C}_2\text{C}_3\text{Im})[\text{BF}_4]$ eingesetzt werden, was beispielsweise eine Ethylierung von Metallaten ermöglichen könnte.

Die zuletzt getesteten ILs könnten aussichtsreich bei der Synthese neuer Chalkogenidometallate sein. Dies beinhaltet den Einsatz von ILs mit Metallat-Anionen, deren Metallionen in die Produkte eingebaut werden könnten. Dabei sollten ILs mit Imidazoliumkationen zum Einsatz kommen, da Reaktionen in ILs mit diesen Kationen am erfolgreichsten waren. Durch den Einsatz von ILs mit (Fluorido-)Cyanidoborat-Anionen könnte Zugang zu Metallaten erhalten werden, die Alkalimetallkationen enthalten. Unter Verwendung von Präkursor-Verbindungen, die Li^+ - oder Na^+ -Kationen beinhalten, könnte die Synthese neuer Ionenleiter gelingen.

5. Summary and Outlook

This work focused on the investigation of the reaction behaviour of chalcogenidotetrelates in ILs. Therefore, well known compounds with precursor anions such as $[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{4-}$, $[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]^{4-}$, or $\text{K}_2[\text{Sn}_2\text{Se}_5]$, which contains a 3D-framework, were used. Furthermore, salts with new precursor anions, such as $[\text{Sn}_4\text{Se}_{10}]^{4-}$ or $[\text{M}_4\text{Sn}_4\text{Se}_{17}]^{10-}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Cd}$), were investigated. The following parameters were modified: reaction temperature and time, addition of different metal salts, and the influence of different amines or ammonium salts. The influence of IL mixtures as well as ILs with new cations and anions were explored for the first time. Thus, several new selenidometalates with different topologies and compositions could be synthesized (see Abbildung 50). Additionally, test reactions with sulfido- or telluridometalates were carried out.

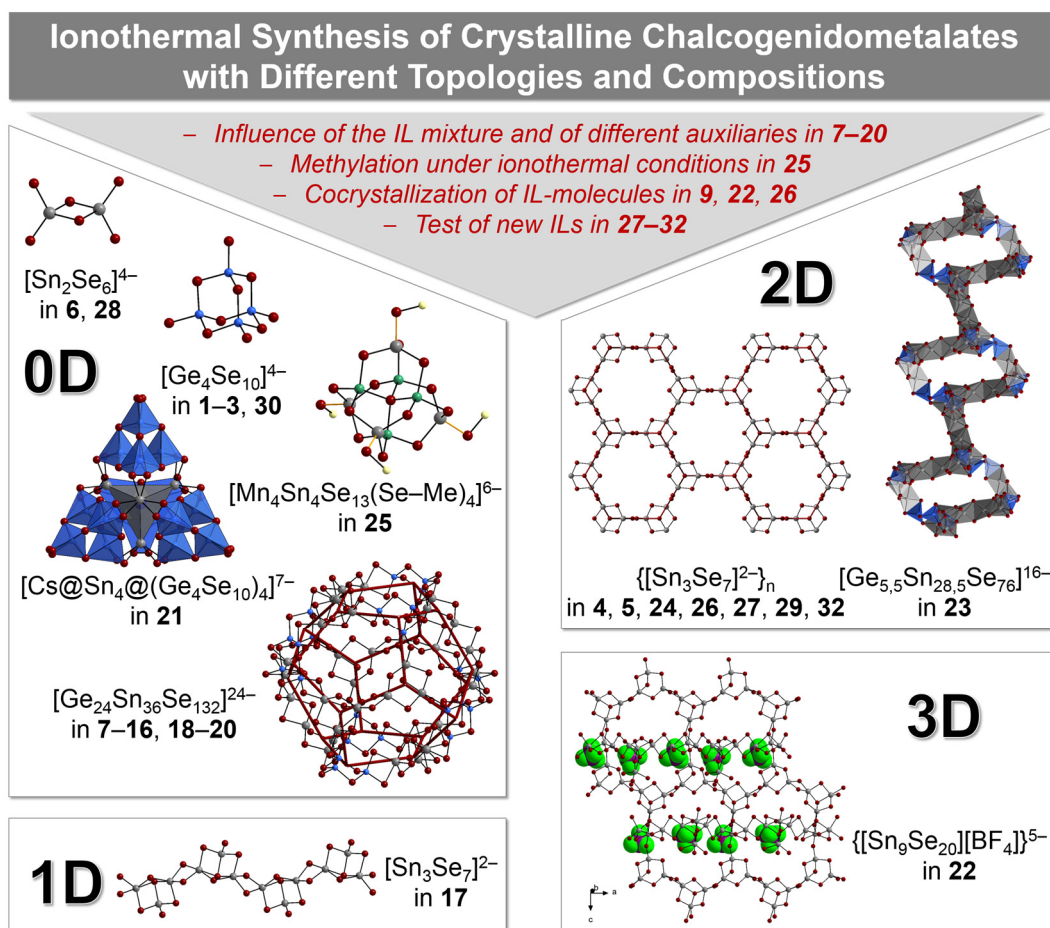


Abbildung 50. Overview of the ionothermally synthesized compounds within this work.

Further investigations of the synthesis of the zeoball cluster anion $[\text{Ge}_{24}\text{Sn}_{36}\text{Se}_{132}]^{24-}$ used IL mixtures in a targeted manner. The use of $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})\text{X}$

(X = Cl, Br, [BF₄]) in different mixing ratios allowed for a tuning of the reactivity of the reaction mixture by complex formation. Starting from [K₄(H₂O)₃][Ge₄Se₁₀] and SnCl₄·5H₂O in the presence of dmmp, a number of zeoball salts were synthesized (**7–16**, **18–20**). The arrangement of the anions within the unit cell was influenced by the IL cation but also by the addition of further auxiliaries, such as [NMe₄]Br and 18-crown-6. Moreover, the influence of different amines was tested, allowing for the formation of compounds with different 2D-layered structures, (C₄C₁C₁Im)₄[Sn₆Se₁₄] (**B**) and (C₄C₁C₁Im)₂[Ge_{0,83}Sn_{3,17}Se_{9,06}] (**F**), and a 1D-chainlike structure (**17**).

By adding a polycation salt, [Pt@Bi₁₀](AlBr₄)₄, to the reaction of [Cs₄(H₂O)_x][Ge₄Se₁₀] with SnCl₄·5H₂O and dmmp in IL-mixtures, compound **21**, which comprises a *pseudo*-P2-cluster anion, was isolated. Further attempts starting from [Ge₄Se₁₀]⁴⁻ salts, with or without additional metal salts, yielded the recrystallization of the germanate anion with different cations (**1–3**, **30**). The chemical reaction space of Ge/Sn/Se was examined by using different selenidometalates together with Ge- or Sn salts. Most of the time, compounds with 2D-layered structures, such as **B** and **F**, were obtained. However, two new compounds could be isolated: Compound **23** with a ternary layered anion structure and compound **22** with an anionic 3D-framework. Compound **22** is characterized by cocrystallization of one IL formula unit per formula unit of the metalate. The cocrystallization of ILs was detected in the zeoball salt **9** and compound **26**, too. Compound **26** contains a lamellar [Sn₃Se₇]²⁻-layered structure which is one of the prominent structural motifs of selenidostannates. It can be observed in the compounds **4**, **5**, **24**, **27**, **29**, and **32**, too. The distance between different [Sn₃Se₇]-layers varies depending on the nature of the cation (imidazolium, pyrrolidinium, ammonium, or alkaline metal cations). Using ILs with [B(CN)₄]⁻ instead of [BF₄]⁻ anions, compound **27** could be synthesized, being the first compound with alkaline metal cations brought up by ionothermal synthesis. The reason for this is the better solubility of K[B(CN)₄] in contrast to K[BF₄]. The reaction of K₂[Sn₂Se₅] with MnCl₂ provided compound **25**, containing a ternary P1-cluster anion. This is the first example of the methylation of a selenidometalate cluster.

Although a greater understanding of the ionothermal formation of chalcogenidometalates was gained, some questions remain. The crystallization conditions of the transformation of sulfido- and telluridometalates need to be optimized. This can occur by adding suitable auxiliaries, but the choice of the right temperature should be crucial. The reactions of sulfidostannates should be carried out at high temperatures ($\geq 180\text{ }^{\circ}\text{C}$), those of telluridostannates at lower ones ($\leq 100\text{ }^{\circ}\text{C}$). After a successful transformation of binary sulfidostannates it might be worth using T5-cluster anions $[\text{M}_5\text{Sn}_5\text{S}_{20}]^{10-}$, which are more stable than the used P1-cluster anions.

The reaction of selenidogermanates needs an optimization as well. The formation of crystals might be promoted by varying the concentration or by the choice of higher temperatures. A detailed analysis of the mostly clear solutions, e.g. by NMR spectroscopy, might help to identify the Ge compound present in solution. Additionally, compounds with new anions such as $[\text{GeSe}_4]^{4-}$ should be employed.^[153]

The optimization of the reaction conditions of telluridometalates might help by the ionothermal transformation of group 13 metalates. Thus, the addition of a highly charged metal cation might be useful for compensating the comparably small charge of group 13 metals.

In general, gaining a better understanding of the solubility of metal salts in ILs is a precondition for further reactions, because bad solubility might be a reason for the non-incorporation in the products. The solubility might be increased by using suitable anions or adding complexing agents. The gained knowledge might be helpful for further functionalization of zeoball anions, including cation exchange or cross-linking reactions.

The reaction behaviour of compounds containing polyanions with those containing polycations should be further investigated. This includes the application of different reaction conditions, e.g. the variation of the used IL. However, reactions of polycation salts with salts containing larger preformed polyanions or the reaction with other polycations such as $[\text{Sb}_7\text{Se}_8\text{Br}_2]^{3+}$ oder $[\text{Sb}_{13}\text{Se}_{16}\text{Br}_2]^{5+}$ might also be interesting.^[90]

The *in situ* methylation of chalcogenidometalates needs further investigation. Investigating the reaction solution *via* NMR spectroscopy, a closer insight into the mechanism could be gained and thus a targeted methylation might become possible. Additionally, ILs with differently substituted imidazolium cations such as (C₂C₂Im)[BF₄] or (C₂C₃Im)[BF₄] could be adopted for the ethylation of chalcogenidometalates.

The newly tested ILs are promising for the synthesis of new chalcogenidometalates. This includes the usage of ILs with metalate anions, whose metal ions might become part of the product. In doing so, ILs with imidazolium cations should be used, having been most promising in the literature. Metalates with alkaline metal cations might be accessible by the application of ILs with (fluorido-)cyanidoborate anions. Using precursor compounds with Li⁺- or Na⁺-cations, the synthesis of new ion conductors might be possible.

6. Experimenteller Teil

6.1 Methoden

6.1.1 Arbeitstechnik

Alle Reaktionen wurden aufgrund ihrer Oxidationsempfindlichkeit sofern nicht anders angegeben unter Argonatmosphäre durchgeführt. Dabei erfolgte die Einwaage eingesetzter fester Edukte und Reagenzien in der Handschuhbox. Die Zugabe der ILs und flüssiger Amine erfolgte ebenfalls in der Handschuhbox oder im Argongegenstrom. Lösungsmittel wurden im Argongegenstrom zugegeben.

Wasser wurde zum Befreien von Sauerstoff über mehrere Stunden unter Vakuum gerührt. Methanol wurde mehrere Stunden über Magnesiumspänen am Rückfluss erhitzt und anschließend destilliert. Tetrahydrofuran (THF) wurde über Calciumhydrid und NaK getrocknet und anschließend destilliert. Flüssige Reagenzien sowie ILs wurden ebenfalls über mehrere Stunden unter Vakuum gerührt.

6.1.2 Charakterisierung

Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die Aufnahmen der NMR-Spektren erfolgten – mit Ausnahme der NMR-Spektren in ILs – an einem NMR-Spektrometer AV III 500 MHz der Firma *Bruker* (^{77}Se : 95,40 MHz, ^{119}Sn : 187,30 MHz). Die NMR-Spektren in ILs wurden an einem NMR-Spektrometer *Bruker* (AscendTM 500 MHz) AVANCE III HDX, CryoProbe Prodigy (^1H : 500,13 MHz, ^{19}F : 470,59 MHz, ^{119}Sn : 186,37 MHz) aufgenommen. Dabei wurde nicht auf ^2H gelockt, sondern das ^1H -Spektrum zum shimmen verwendet.

Einkristallstrukturanalyse (S-XRD)

Die Einkristallmessungen wurden an einem Flächendetektorsystem (IPDS 2 oder 2T) der Firma *STOE* oder an einem D8 Quest mit „fixed chi“ Flächendetektorsystem der Firma *Bruker* (Photon 100 Detektor CMOS) unter Verwendung von Mo-K α -Strahlung mit einer Anregungswellenlänge von $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ durchgeführt. Die Messung erfolgte dabei bei einer Temperatur von 100 K (Kristall-Kühlung *Oxford Cryosystems*).

Mikroröntgenfluoreszenzanalyse (μ -RFA)

Die Mikroröntgenfluoreszenzanalysen wurden durchgeführt an einem Tornado M4 der Firma *Bruker* mit einer Anregungsenergie von 20 kV. Zur Quantifizierung wurden die folgenden Linien herangezogen: $K_{\alpha 1}(\text{K}) = 3,314 \text{ keV}$, $K_{\alpha 1}(\text{Ge}) = 9,886 \text{ keV}$, $K_{\alpha 1}(\text{Se}) = 11,224 \text{ keV}$, $K_{\alpha 1}(\text{Sn}) = 25,271 \text{ keV}$, $L_{\alpha 1}(\text{Cs}) = 3,314 \text{ keV}$.

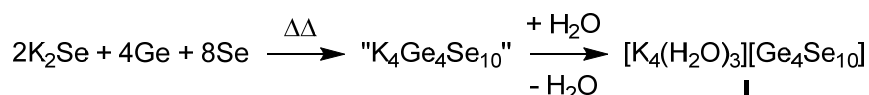
UV-Vis-Spektroskopie

Die UV-VIS-Spektren wurden an einem *Varian Cary 5000* UV/Vis/NIR Spektrometer im Bereich von 800 bis 200 nm im Messmodus diffuse Reflexion unter Verwendung eines *Praying Mantis accessory (Harrick)* durchgeführt.

6.2 Darstellung der Ausgangsverbindungen

Die bei der Synthese verwendeten Verbindungen wurden von den Firmen SIGMA-ALDRICH oder ALFA AESAR bezogen oder waren an der Philipps-Universität verfügbar und wurden, sofern nicht anders angegeben, ohne weitere Aufreinigung verwendet. Die ILs waren mit Ausnahme von $(C_2C_1Im)[BF_x(CN)_{4-x}]$ ($x = 0, 1, 2$, zur Verfügung gestellt vom Arbeitskreis um M. FINZE, Würzburg), $(C_nC_1Pyr)_2[ZnCl_4]$ ($n = 4, 12$), $(C_2C_1Im)_2[Co(SCN)_4]$ (zur Verfügung gestellt vom Arbeitskreis um A. TAUBERT, Potsdam) und $(C_6C_1Im)_2[SnBr_6]$ (zur Verfügung gestellt vom Arbeitskreis um I. KROSSING, Freiburg) kommerziell bei den Firmen SIGMA-ALDRICH, ALFA AESAR oder IOLITEC erhältlich und wurden ebenfalls ohne weitere Aufreinigung eingesetzt: Die Verbindungen mit Polykationen $Bi_5[AlCl_4]_3$ und $[Pt@Bi_{10}][AlBr_4]_4$ wurden vom Arbeitskreis um M. RUCK (Dresden) zur Verfügung gestellt. Die Synthese der Alkalimetallchalkogenide A_2E^{16} ($A = Li, Na, K, Cs$, $E^{16} = S, Se, Te$) erfolgte nach einer Modifikation der literaturbekannten Synthesevorschrift IM ANORGANISCH-CHEMISCHEN-FORTGESCHRITTENPRAKTIKUM.

6.2.1 Darstellung von $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]$ (I)



2,00 g Kaliumselenid (12,73 mmol, 2 eq), 1,88 g Germaniumpulver (25,88 mmol, 4 eq) und 4,00 g Selenpulver (50,66 mmol, 8 eq) wurden in einer Quarzglasampulle gut vermischt und anschließend unter Argonatmosphäre mit einem Sauerstoffbrenner aufgeschmolzen und 15 Minuten bei Rotglut erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde langsam abgekühlt. Die erhaltene Legierung wurde gemörstert und anschließend in 40 mL Wasser aufgenommen. Das Pulver löste sich rückstandsfrei und bildete eine gelbe Lösung. Diese wurde über Nacht unter Hochvakuum bis zur Trockenheit eingengt.

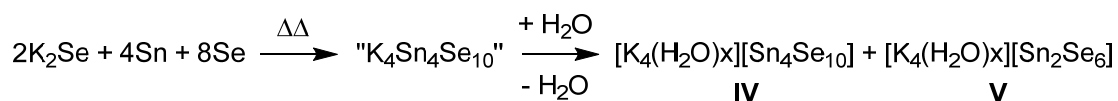
Es konnten 8,02 g $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]$ (I, 6,21 mmol, 96%) als gelbes Pulver erhalten werden.

NMR ($\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$): ^{77}Se : $\delta = 86,2$ (Se_t), 210,1 (Se_b) ppm.

Lit. (H_2O):^[154] ^{77}Se : $\delta = 70$ (Se_t), 205 (Se_b) ppm.

Auf analoge Weise gelang die Synthese von $[\text{A}_4(\text{H}_2\text{O})_x][\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]$ ($\text{A} = \text{Na}$ (II), Cs (III)), wobei der Wassergehalt nicht genauer bestimmt wurde. Die Synthese des Li-Salzes gelang hingegen nicht.

6.2.2 Darstellung von $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_x][\text{Sn}_4\text{Se}_{10}]$ (IV)

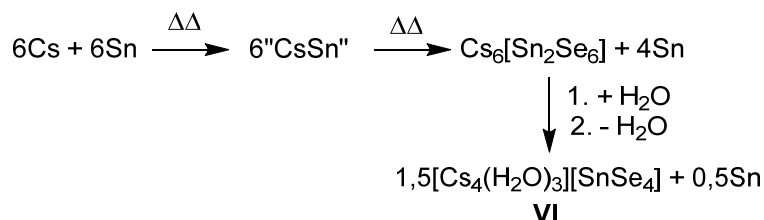


1,00 g Kaliumselenid (6,36 mmol, 2 eq), 1,50 g Zinn (12,64 mmol, 4 eq) und 2,00 g Selen (25,33 mmol, 8 eq) wurden in einer Quarzglasampulle gut vermischt und anschließend unter Argonatmosphäre mit dem Sauerstoffbrenner aufgeschmolzen und 30 Minuten bei dieser Temperatur belassen. Die Reaktionsmischung wurde langsam abgekühlt und gemörstert. Das erhaltene schwarze Pulver wurde in 20 mL Wasser aufgenommen. Die gelbe Lösung wurde vom Rückstand abgetrennt und anschließend unter Hochvakuum bis zur Trockenheit eingengt. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass es sich bei dem erhaltenen

gelblich-grünen Pulver um eine Mischung aus $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_x][\text{Sn}_4\text{Se}_{10}]$ (**IV**) und $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_x][\text{Sn}_2\text{Se}_6]$ (**V**) handelte.

- NMR (D_2O): ^{119}Sn : $\delta = -311,3$ ($[\text{Sn}_4\text{Se}_{10}]^{4-}$), $-479,6$ ($[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{4-}$) ppm.
 ^{77}Se : $\delta = 296,6$ (Se_b in $[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{4-}$), $18,8$ (Se_b in $[\text{Sn}_4\text{Se}_{10}]^{4-}$),
 $-58,0$ (Se_t in $[\text{Sn}_4\text{Se}_{10}]^{4-}$), $-64,0$ (Se_t in $[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{4-}$) ppm.
- Lit. (H_2O):^[155] ^{119}Sn : $\delta = -479,2$ ($[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{4-}$) ppm.
 ^{77}Se : $\delta = 298,4$ (Se_b in $[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{4-}$), $-58,1$ (Se_t in $[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{4-}$) ppm.
- Lit. (*en*):^[156] ^{119}Sn : $\delta = -359,3$ ($[\text{Sn}_4\text{Se}_{10}]^{4-}$) ppm,
 ^{77}Se : $\delta = 65,0$ (Se_t in $[\text{Sn}_4\text{Se}_{10}]^{4-}$), $22,2$ (Se_b in $[\text{Sn}_4\text{Se}_{10}]^{4-}$) ppm.

6.2.3 Darstellung von $[\text{Cs}_4(\text{H}_2\text{O})_3][\text{SnSe}_4]$ (**VI**)

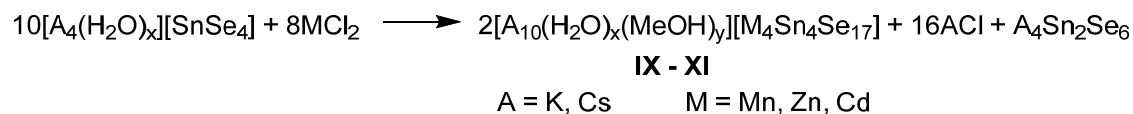


$[\text{Cs}_4(\text{H}_2\text{O})_3][\text{SnSe}_4]$ (**VI**) wurde nach einer Synthese von RUZIN *et al.* hergestellt.^[64] 2,53 g Cäsium (19,06 mmol, 1,05 eq) und 2,16 g Zinn (18,15 mmol, 1 eq) wurden unter Argonatmosphäre in eine Quarzglasampulle eingewogen. Die Elemente wurden unter Argonatmosphäre bei circa 700 °C aufgeschmolzen und 20 Minuten bei dieser Temperatur belassen. Anschließend wurde portionsweise 1,43 g Selen (18,15 mmol, 1 eq) in die Schmelze unter andauerndem Erhitzen zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde abermals für 20 Minuten bei 700 °C erhitzt und anschließend langsam abgekühlt. Die erhaltene Legierung wurde gemörsert. Das graugelbliche Pulver wurde in 20 mL Wasser aufgenommen und anschließend 15 Minuten gerührt. Die entstandene grüne Lösung wurde abfiltriert und über Nacht unter Hochvakuum bis zur Trockenheit eingengt. Es konnten 2,852 g $[\text{Cs}_4(\text{H}_2\text{O})_3][\text{SnSe}_4]$ (**VI**, 2,80 mmol, 62%) als gelbes Pulver erhalten werden.

- NMR (H_2O): ^{119}Sn : $\delta = -425,7$ ppm, ^{77}Se : $\delta = -115,8$ ppm ($^2J_{\text{Sn-Se}} = 1494$ Hz).
 Lit. (D_2O):^[63] ^{119}Sn : $\delta = -427,7$ ppm, ^{77}Se : $\delta = -142,7$ ppm ($^2J_{\text{Sn-Se}} = 1494$ Hz).

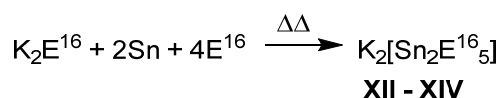
Auf analoge Weise erfolgte die Synthese von $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_4][\text{SnSe}_4]$ (**VII**) und $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_{0,5}][\text{SnTe}_4]$ (**VIII**).

6.2.4 Darstellung von $[A_{10}(H_2O)_x][M_4Sn_4Se_{17}]$ ($A = K, Cs, M = Mn$ (IX), Zn (X), Cd (XI))



127,5 mg $[Cs_4(H_2O)_3][SnSe_4]$ beziehungsweise 82,9 mg $[K_4(H_2O)_4][SnSe_4]$ (0,125 mmol, 1,25 eq) wurden in 2,5 mL Wasser gelöst. Eine Lösung von 0,1 mmol MCl_2 (1 eq, $MnCl_2$: 13 mg, $ZnCl_2$: 14 mg, $CdCl_2$: 18 mg) in 2,5 mL Methanol wurde unter Rühren zugetropft. Die Mischung wurde für 12 Stunden gerührt. Der Rückstand wurde abfiltriert und mit 5 mL THF in einer Duranglasampulle überschichtet. Innerhalb weniger Tage kristallisierte $[A_{10}(H_2O)_x(MeOH)_y][Mn_4Sn_4Se_{17}]$ (IX) als rote Plättchen, $[A_{10}(H_2O)_x(MeOH)_y][Zn_4Sn_4Se_{17}]$ (X) als gelbe Plättchen und $[A_{10}(H_2O)_x(MeOH)_y][Cd_4Sn_4Se_{17}]$ (XI) als gelbe Blöcke.

6.2.5 Darstellung von $K_2[Sn_2E^{16}_5]$ ($E^{16} = S$ (XIII), Se (XII), Te (XIV))



Die Synthese von $K_2[Sn_2E_5]$ erfolgte gemäß einer literaturbekannten Vorschrift von TSAMOURTZI *et al.*^[152] Zur Synthese von $K_2[Sn_2Se_5]$ wurden 1,00 g Kaliumselenid (6,36 mmol, 1 eq), 1,50 g Zinn (12,64 mmol, 2 eq) und 2,00 g Selen (25,33 mmol, 4 eq) in einer Quarzglasampulle gut vermischt und anschließend unter Argonatmosphäre mit dem Sauerstoffbrenner aufgeschmolzen und 30 Minuten bei dieser Temperatur belassen. Es wurden 4,09 g $K_2[Sn_2Se_5]$ (XII, 5,75 mmol, 90%) als schwarzes Pulver und röntgenografisch rein erhalten. Zur Synthese der homologen Verbindungen $K_2[Sn_2S_5]$ (XIII) wurden 1,04 g Kaliumsulfid (9,4 mmol, 1 eq), 2,24 g Zinn (18,9 mmol, 2 eq) und 1,21 g Schwefel (37,8 mmol, 4 eq) in einer Quarzglasampulle vermischt. Weder durch Verschmelzung der Mischung mit dem Bunsenbrenner noch eine Reaktion im Ofen bei 800 °C für 36 Stunden konnte XIII phasenrein erhalten werden, die im Ofen durchgeführte Synthese wies jedoch eine höhere Reinheit auf.

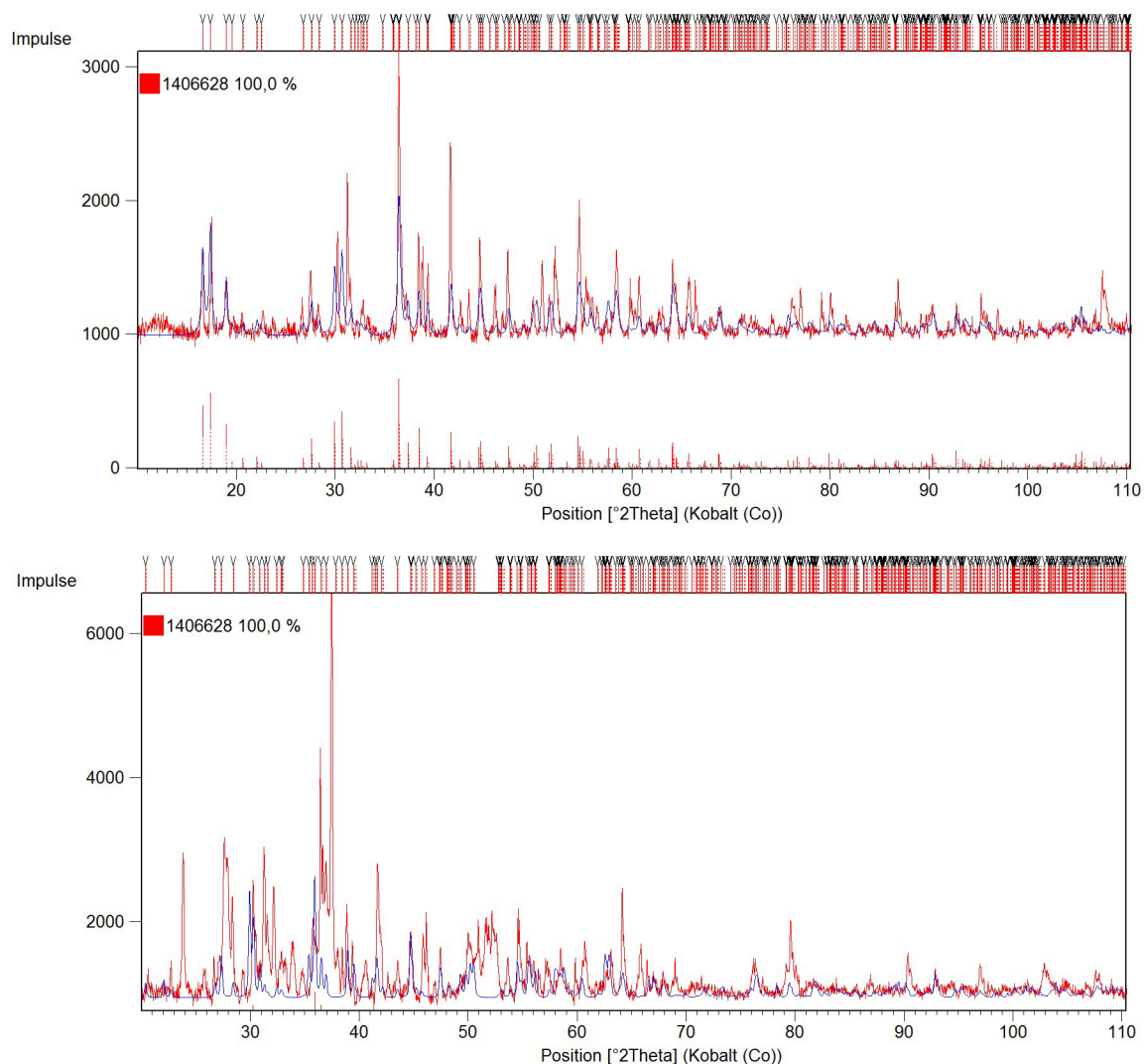
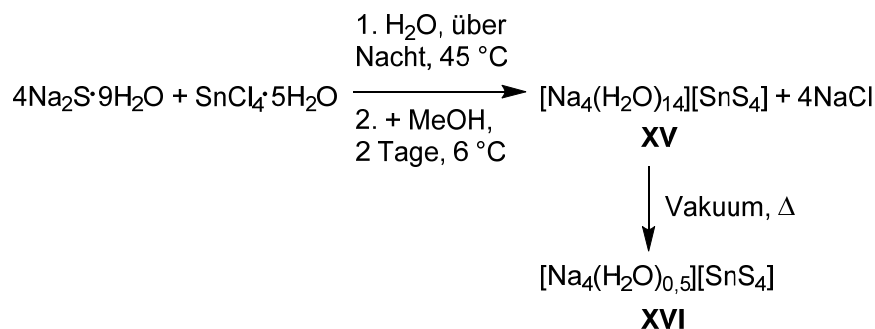


Abbildung 51. Röntgenpulverdiffraktogramme von **XIII**, dargestellt im Ofen (oben) und unter Verwendung des Brenners (unten), verfeinert gegen die Literaturverbindung.^[152]

Die Synthese einer Verbindung der nominellen Zusammensetzung „ $\text{K}_2[\text{Sn}_2\text{Te}_5]$ “ (**XIV**) erfolgte durch Verschmelzen mit dem Bunsenbrenner ausgehend von 0,97 g Kaliumtellurid (4,7 mmol, 1 eq), 1,12 g Zinn (9,4 mmol, 2 eq) und 2,41 g Tellur (18,8 mmol, 4 eq).

6.2.6 Darstellung von $[\text{Na}_4(\text{H}_2\text{O})_{14}][\text{SnS}_4]$ (**XV**)



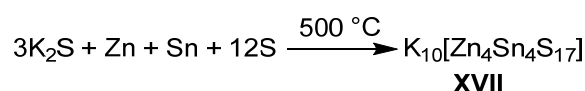
9,972 g $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (41,5 mmol, 4,1 eq) wurden unter Argonatmosphäre in 35 mL Wasser gelöst. Eine Lösung von 3,506 g $\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (10 mmol, 1 eq) in 35 mL Wasser wurde unter Rühren langsam zugetropft. Die entstandene gelbe Lösung wurde über Nacht bei 45 °C gerührt. Nach Zugabe von 150 mL Methanol kristallisierte $\text{Na}_4\text{SnS}_4\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (**XV**) innerhalb weniger Tage bei 6 °C als farblose kristalline Nadeln. Diese wurden anschließend unter Hochvakuum bei 150 °C getrocknet.

Es wurden 2,085 g (6,00 mmol, 58%) $[\text{Na}_4(\text{H}_2\text{O})_{0,5}][\text{SnS}_4]$ (**XVI**) als weißes Pulver erhalten.

NMR (H_2O): ^{119}Sn : $\delta = 73,1$ ppm.

Lit. (D_2O): ^{119}Sn : $\delta = 68,55$ ppm.

6.2.7 Darstellung von $\text{K}_{10}[\text{Zn}_4\text{Sn}_4\text{S}_{17}]$ (**XVII**)



Die Synthese von $\text{K}_{10}[\text{Zn}_4\text{Sn}_4\text{S}_{17}]$ (**XVII**) erfolgte nach einer literaturbekannten Synthese von *Palchik et al.* aus einem Polysulfidflux.^[53] Dazu wurden 1,653 g Kaliumsulfid (15,00 mmol, 3 eq), 0,327 g Zink (5,00 mmol, 1 eq), 0,594 g Zinn (5,00 mmol, 1 eq) und 1,925 g Schwefel (60,02 mmol, 12 eq) in einer Quarzglasampulle gemischt und für 168 Stunden auf 500 °C erhitzt (Aufheizrate: 50 °C/h, Abkühlrate: 5 °C/h). Die erhaltenen roten Kristalle wurden zur Entfernung des Fluxes mit Methanol gewaschen. Es entstanden 1,600 g $\text{K}_{10}[\text{Zn}_4\text{Sn}_4\text{S}_{17}]$ (**XVII**) als gelbes Pulver und röntgenografisch rein.

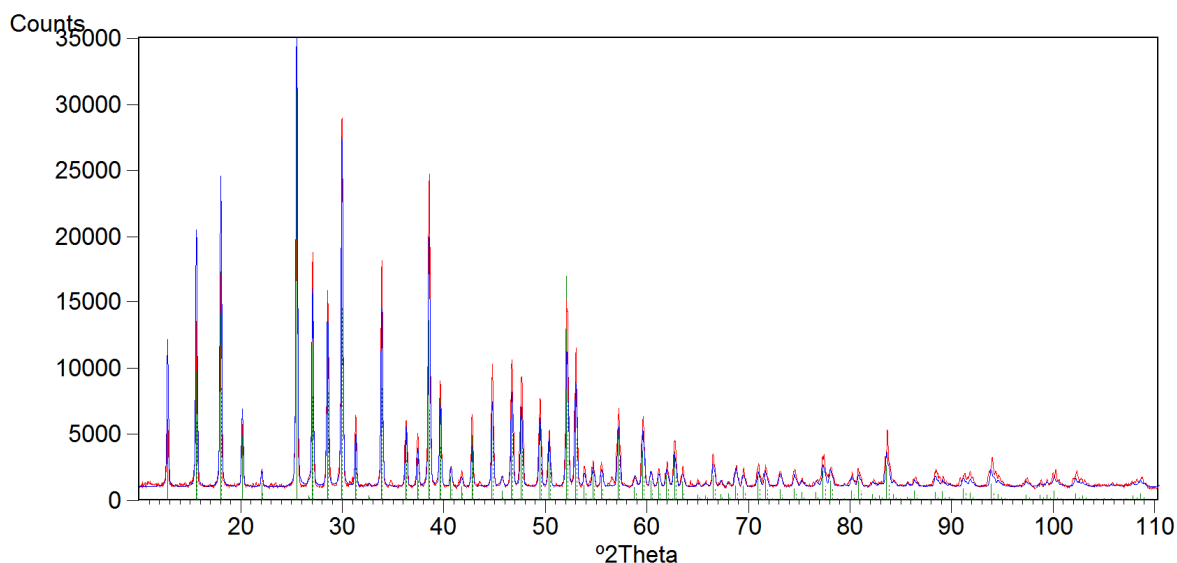
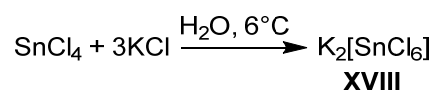


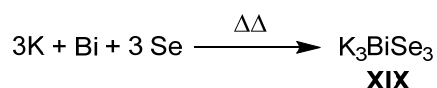
Abbildung 52. Röntgenpulverdiffraktogramm von **XVII** mit RIETVELD-Verfeinerung gegen 281455-ICSD.

6.2.8 Darstellung von $\text{K}_2[\text{SnCl}_6]$ (**XVIII**)^[157]



18 g SnCl_4 (69,10 mmol, 1 eq) wurden unter Argonatmosphäre und starkem Rühren langsam zu 18 mL Wasser getropft. 15,3 g Kaliumchlorid (205,23 mmol, 3 eq) wurden in 30 mL Wasser in der Hitze gelöst. Die beiden Lösungen wurden vereinigt. $\text{K}_2[\text{SnCl}_6]$ (**XVIII**) kristallisiert in Form farbloser hexagonaler Plättchen über Nacht bei 6 °C.

6.2.9 Darstellung von $\text{K}_3[\text{BiSe}_3]$ (**XIX**)



K_3BiSe_3 (**XIX**) wurde nach einer literaturbekannten Synthesevorschrift stöchiometrisch aus den Elementen dargestellt und anschließend durch *en* von Nebenprodukten befreit.^[121] Diese Verbindung stand im Arbeitskreis bereit.

6.3 Ionothermalreaktionen – Allgemeine Vorgehensweise

Die Ionothermalreaktionen wurden in Duranglasampullen mit einem Außendurchmesser von 1 cm und einem Innendurchmesser von 0,7 cm durchgeführt. Sofern nicht anders angegeben wurden zunächst die Edukte im Handschuhkasten in die Ampullen gefüllt. $(C_4C_1Im)X$ ($X = Cl, [BF_4]$) sowie $(C_nC_1Im)X$ ($n = 2, 4, 6, 8, 10; X = Cl, [BF_4]$) wurden im Handschuhkasten zugegeben, anschließend erfolgte die Zugabe des Amins. Die Mischungen wurden bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ eingefroren und die Ampullen anschließend unter Vakuum verschlossen. Die Umsetzung erfolgte dann unter Vakuum im Sandbad im Kammerofen.

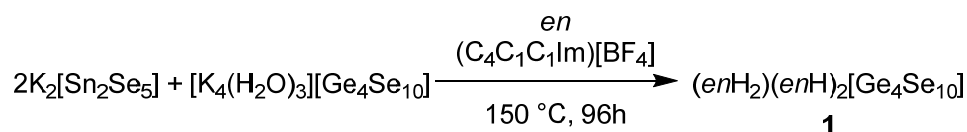
Für die Umsetzungen von $[K_4(H_2O)_4][SnSe_4]$ beziehungsweise $[Na_4(H_2O)_x][SnS_4]$ ($x = 0,5, 14$) in $(C_4C_1Im)[BF_4]$ wurden Lösungen hergestellt. Dazu wurden jeweils 1 mL *dmmp* und *en* sowie 1 g *hda* oder *dabco* in 10 mL $(C_4C_1Im)[BF_4]$ gelöst. Die Zugabe von jeweils 0,55 mL dieser Mischung erfolgte dann an der Schlenkline. Anschließend wurde vorgegangen wie beschrieben. Es wurden jeweils 40 mg $[K_4(H_2O)_4][SnSe_4]$ mit 20 mg Metallsalz beziehungsweise 20 mg $[Na_4(H_2O)_x][SnS_4]$ ($x = 0,5, 14$) mit 10 mg Metallsalz umgesetzt.

Die P1-Clusteranionen wurden direkt in Duranglasampullen durch Übersichten kristallisiert. Anschließend wurde das Lösungsmittel abdekantiert. Die Kristalle wurden dann an der Schlenkline mit der IL und den Auxiliaren versetzt und anschließend abermals unter Vakuum abgeschmolzen und im Ofen umgesetzt.

Testweise wurden Reaktionen im Schraubdeckelgläschen unter Argondruck durchgeführt. Diese erwiesen sich jedoch als nicht dicht.

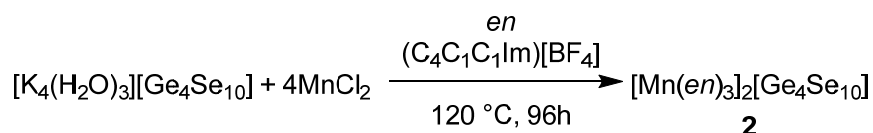
6.4 Darstellung der Verbindungen

6.4.1 Darstellung von $(enH_2)(enH)_2[Ge_4Se_{10}]$ (**1**)



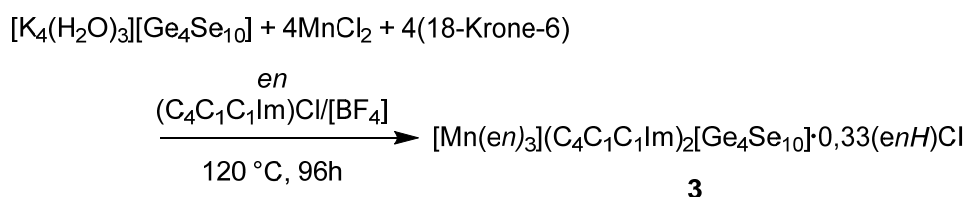
600 mg $K_2[Sn_2Se_5]$ (0,84 mmol, 2 eq) und 540 mg $[K_4(H_2O)_3][Ge_4Se_{10}]$ (0,42 mmol, 1 eq) wurden miteinander vermischt. 60 mg dieser Mischung wurden in 500 mg $(C_4C_1C_1Im)[BF_4]$ in Gegenwart von 50 μL *en* für 96 h bei 150 °C zur Reaktion gebracht. Verbindung **1** konnte nach dem Abkühlen als gelbe kristalline Nadeln erhalten werden.

6.4.2 Darstellung von $[Mn(en)_3]_2[Ge_4Se_{10}]$ (**2**)



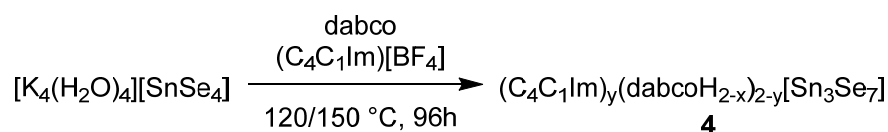
51 mg $[K_4(H_2O)_3][Ge_4Se_{10}]$ (0,04 mmol, 1 eq) wurden mit 20 mg $MnCl_2$ (0,16 mmol, 4 eq) unter Zusatz von 30 μL *en* für 96 h bei 120 °C in $(C_4C_1C_1Im)[BF_4]$ zur Reaktion gebracht. Verbindung **2** konnte nach dem Abkühlen als gelbe kristalline Oktaeder erhalten werden.

6.4.3 Darstellung von $[Mn(en)_3](C_4C_1C_1Im)_2[Ge_4Se_{10}] \cdot 0,33(enH)Cl$ (**3**)



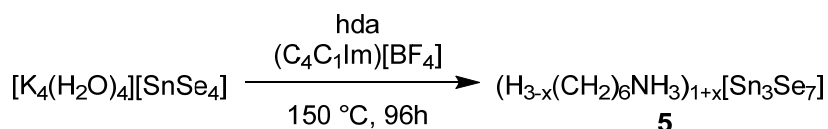
51 mg $[K_4(H_2O)_3][Ge_4Se_{10}]$ (0,04 mmol, 1 eq) und 20 mg $MnCl_2$ (0,16 mmol, 4 eq) wurden mit 42 mg 18-Krone-6 (0,16 mmol, 4 eq) in einer Mischung von 50 mg $(C_4C_1C_1Im)Cl$ und 450 mg $(C_4C_1C_1Im)[BF_4]$ unter Zusatz von 30 μL *en* bei 120 °C für 96 h umgesetzt. Verbindung **3** wurde als gelbe kristalline Würfel erhalten.

6.4.4 Darstellung von $(C_4C_1Im)_y(dabcoH_{2-x})_{2-y}[Sn_3Se_7]$ (**4**)



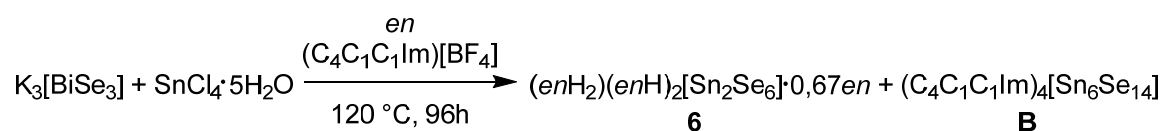
30 mg $[K_4(H_2O)_4][SnSe_4]$ (0,05 mmol) wurden in 0,5 mL $(C_4C_1Im)[BF_4]$ in Gegenwart 50 mg dabco für 96 h umgesetzt. Verbindung **4** konnte sowohl nach erfolgter Reaktion bei 120 °C als auch bei 150 °C als orangefarbene, hexagonale kristalline Plättchen in hoher Reinheit erhalten werden.

6.4.5 Darstellung von $(H_2N(CH_2)_6NH_3)_{2-2x}(H_3N(CH_2)_6NH_3)_x[Sn_3Se_7]$ (**5**)



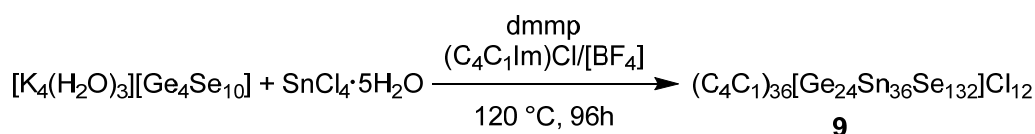
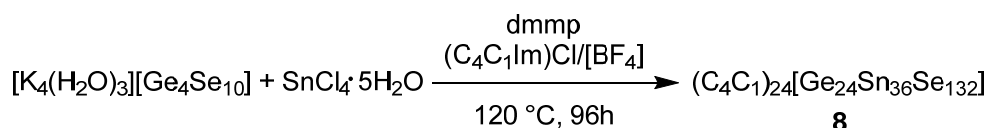
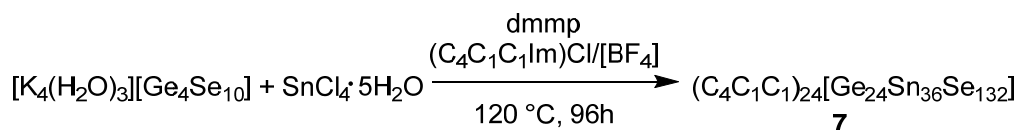
30 mg $[K_4(H_2O)_4][SnSe_4]$ (0,05 mmol) wurden in 0,5 mL $(C_4C_1Im)[BF_4]$ in Gegenwart 50 mg hda für 96 h bei 150 °C umgesetzt. Verbindung **5** konnte als dunkelrote, hexagonale kristalline Plättchen erhalten werden.

6.4.6 Darstellung von $(enH_2)(enH)_2[Sn_2Se_6] \cdot 0,67en$ (**6**)



48 mg $K_3[BiSe_3]$ (0,09 mmol, 1 eq) wurden mit 30 mg $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ (0,09 mmol, 1 eq) in Gegenwart von 50 µL *en* in $(C_4C_1C_1Im)[BF_4]$ für 96 h bei 120 °C umgesetzt. Neben einem schwarzen Pulver konnten orangefarbene kristalline Blöcke von Verbindung **B** und gelbe kristalline Stäbe von Verbindung **6** erhalten werden.

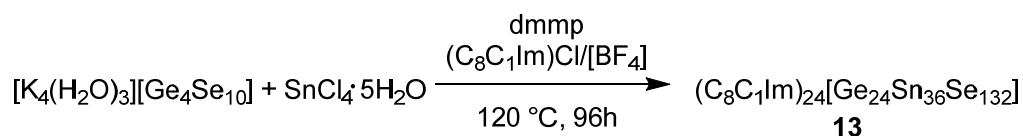
6.4.7 Darstellung von $(C_4C_1C_1Im)_{24}[Ge_{24}Sn_{36}Se_{132}]$ (**7**), $(C_4C_1Im)_{24}-[Ge_{24}Sn_{36}Se_{132}]$ (**8**) und $(C_4C_1Im)_{36}[Ge_{24}Sn_{36}Se_{132}]Cl_{12}$ (**9**)



56 mg $[K_4(H_2O)_3][Ge_4Se_{10}]$ (0,04 mmol, 1 eq) und 40 mg $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ (0,11 mmol, 2,6 eq) wurden in Gegenwart von 50 μL dmmp in 500 mg einer Mischung aus $(C_4(C_1)C_1Im)Cl$ und $(C_4(C_1)C_1Im)[BF_4]$ bei 120 $^\circ\text{C}$ für 96 h umgesetzt. Dabei wurde das Mischungsverhältnis der beiden ILs in 50 mg Schritten variiert. Menge und Größe der sich bildenden roten oktaedrischen Kristalle von Verbindung **7** beziehungsweise roten hexagonalen kristallinen Prismen von Verbindung **8** nahmen mit zunehmendem Anteil an $(C_4(C_1)C_1Im)Cl$ zu. Das optimale Mischungsverhältnis betrug 250 mg je IL. Wurde der $(C_4(C_1)C_1Im)Cl$ -Anteil weiter erhöht, ging die Ausbeute an kristallinem Produkt weiter zurück. In $(C_4(C_1)C_1Im)Cl$ bildete sich ein gelbes amorphes Pulver in roter Lösung. Aus einer Mischung von 450 mg $(C_4C_1Im)Cl$ und 50 mg $(C_4C_1Im)[BF_4]$ konnten rote kristalline Würfel von Verbindung **9** gewonnen werden.

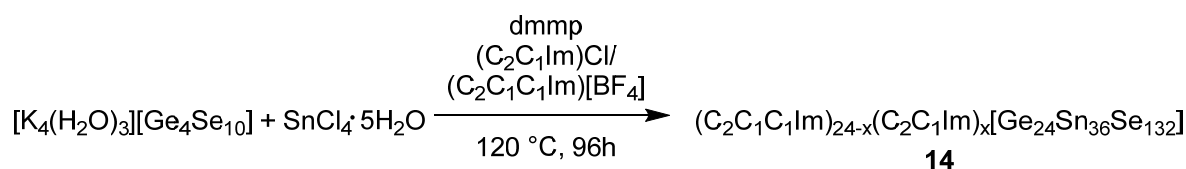
Durch Verwendung von 30 μL statt 50 μL dmmp konnte die Ausbeute an kristallinem Produkt ebenfalls erhöht werden.

6.4.10 Darstellung von $(\text{C}_8\text{C}_1\text{Im})_{24}[\text{Ge}_{24}\text{Sn}_{36}\text{Se}_{132}]$ (**13**)



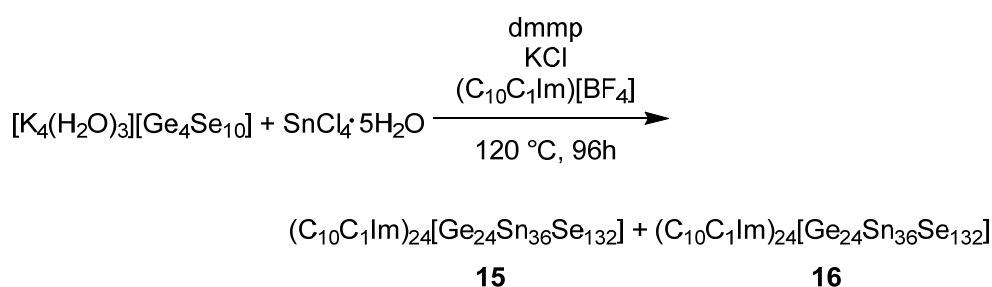
Rote oktaedrische Kristalle von Verbindung **13** konnten durch Umsetzung von 56 mg $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]$ (0,04 mmol, 1 eq) und 40 mg $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,11 mmol, 2,6 eq) in einer Mischung von je 250 mg $(\text{C}_8\text{C}_1\text{Im})\text{Cl}$ und $(\text{C}_8\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$ in Gegenwart von 50 μL dmmp erhalten werden. Dabei war die Ausbeute bei 120 °C höher als bei 150 °C.

6.4.11 Darstellung von $(\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_{24-x}(\text{C}_2\text{C}_1\text{Im})_x[\text{Ge}_{24}\text{Sn}_{36}\text{Se}_{132}]$ (**14**)



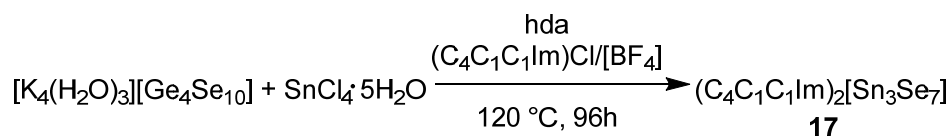
Die Umsetzung von 56 mg $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]$ (0,04 mmol, 1 eq) und 40 mg $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,11 mmol, 2,6 eq) in einer Mischung aus je 250 mg $(\text{C}_2\text{C}_1\text{Im})\text{Cl}$ und $(\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$ in Gegenwart von 50 μL dmmp bei 120 °C für 96 h lieferte rote oktaedrische Kristalle von Verbindung **14**.

6.4.12 Darstellung von $(\text{C}_{10}\text{C}_1\text{Im})_{24}[\text{Ge}_{24}\text{Sn}_{36}\text{Se}_{132}]$ (**15**) und $(\text{C}_{10}\text{C}_1\text{Im})_{24}[\text{Ge}_{24}\text{Sn}_{36}\text{Se}_{132}]$ (**16**)



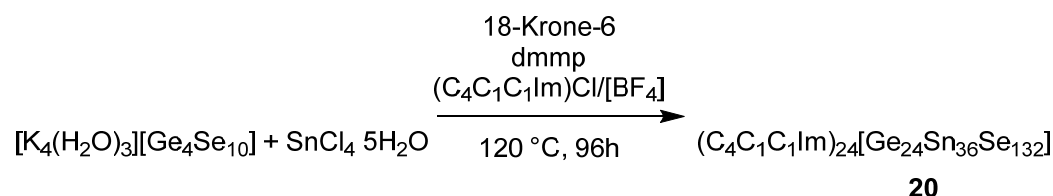
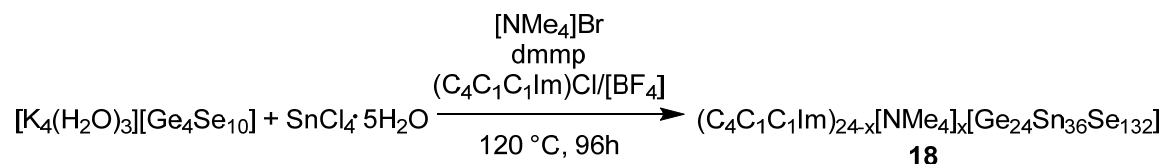
Die Umsetzung von 56 mg $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]$ (0,04 mmol, 1 eq) und 40 mg $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,11 mmol, 2,6 eq) in 500 mg $(\text{C}_{10}\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$ in Gegenwart von 50 μL dmmp unter Zusatz von 105 mg KCl bei 120 °C für 96 h lieferte rote kristalline Oktaeder von Verbindung **15** und rote hexagonale kristalline Prismen von Verbindung **16**. Diese Verbindungen konnten auch bei Zusatz von nur 75 mg KCl nachgewiesen werden.

6.4.13 Darstellung von $(C_4C_1C_1Im)_2[Sn_3Se_7]$ (**17**)



56 mg $[K_4(H_2O)_3][Ge_4Se_{10}]$ (0,04 mmol, 1 eq) und 40 mg $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ (0,11 mmol, 2,6 eq) wurden in Gegenwart von 50 mg hda in einer Mischung aus 250 mg $(C_4C_1C_1Im)Cl$ und $(C_4C_1C_1Im)[BF_4]$ für 96 h bei 120 °C zur Reaktion gebracht. Nach dem Abkühlen konnten orangefarbene kristalline Blöcke von Verbindung **17** erhalten werden.

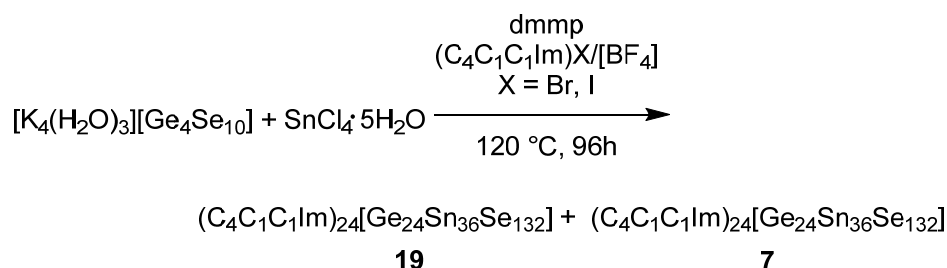
6.4.14 Darstellung von $(C_4C_1C_1Im)_{24-x}[NMe_4]_x[Ge_{24}Sn_{36}Se_{132}]$ (**18**) und $(C_4C_1C_1Im)_{24}[Ge_{24}Sn_{36}Se_{132}]$ (**20**)



Die Synthesebedingungen der Synthese von Verbindung **7** wurden dahingehend modifiziert, dass zusätzlich 10 mg $[NMe_4]Br$ zugesetzt wurden. Nach ionothermaler Reaktion für 96 h bei 120 °C konnten kleine rote oktaedrische Kristalle von Verbindung **18** erhalten werden. Der Zusatz von $[NMe_4]X$ ($X = Cl, I$) lieferte Verbindung **7**.

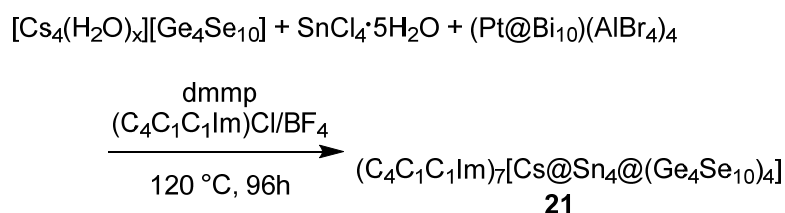
Zur Synthese von Verbindung **20** wurden 46 mg 18-Krone-6 oder 30 mg $N^1, N^1, N^1, N^8, N^8, N^8$ -Hexaethyloctan-1,8-diammoniumbromid zusätzlich zur Standardsynthese von Verbindung **7** zugesetzt. Verbindung **20** kristallisierte in Form roter Stäbe.

6.4.15 Darstellung von $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_{24}[\text{Ge}_{24}\text{Sn}_{36}\text{Se}_{132}]$ (**19**)



56 mg $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]$ (0,04 mmol, 1 eq) und 40 mg $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,11 mmol, 2,6 eq) wurden in Gegenwart von 50 μL dmmp in einer Mischung aus 350 mg $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$ und 150 mg $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})\text{X}$ ($\text{X} = \text{Br, I}$) bei 120 $^\circ\text{C}$ für 96 h umgesetzt. Rote kristalline Plättchen von Verbindung **19** entstanden neben roten oktaedrischen Kristallen von Verbindung **7**.

6.4.16 Darstellung von $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_7[\text{Cs}@\text{Sn}_4@(\text{Ge}_4\text{Se}_{10})_4]$ (**21**)



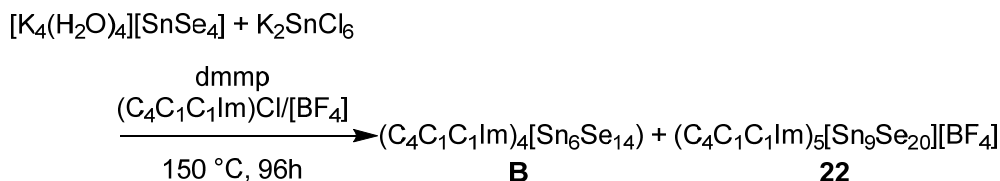
73 mg $[\text{Cs}_4(\text{H}_2\text{O})_x][\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]$ und 40 mg $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,11 mmol) wurden mit 20 mg $(\text{Pt}@\text{Bi}_{10})(\text{AlBr}_4)_4$ in Gegenwart von 50 μL dmmp in einer Mischung aus je 250 mg $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})\text{Cl}$ und $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$ für 96 h bei 120 $^\circ\text{C}$ zur Reaktion gebracht. Nach dem Abkühlen wurde Verbindung **21** als gelbe kristalline Blöcke erhalten.

Ermittelte Zusammensetzung mittels μ -RFA:

Tabelle 32. Ermittelte Zusammensetzung mittels μ -RFA für **21**. Angaben in %.

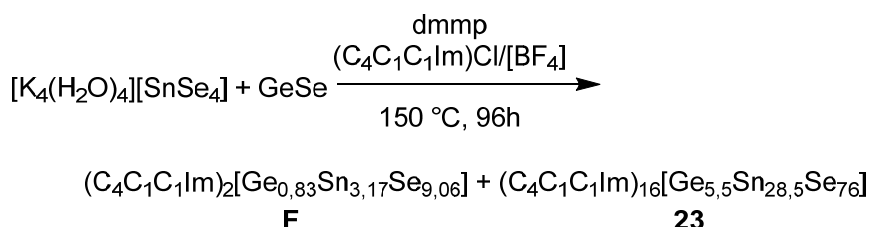
Zusammensetzung		
Element	Kristallstruktur	μ -RFA
Ge	26,23	26,09
Se	65,57	69,20
Sn	6,56	3,17
Cs	1,63	1,49
Summenformel	$\text{Ge}_{16}\text{Se}_{40}\text{Sn}_4\text{Cs}_1$	$\text{Ge}_{16,0}\text{Se}_{42,5}\text{Sn}_{1,9}\text{Cs}_{0,93}$

6.4.17 Darstellung von $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_5[\text{Sn}_9\text{Se}_{20}][\text{BF}_4]$ (**22**)



60 mg $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_4][\text{SnSe}_4]$ (0,09 mmol, 1,25 eq) und 30 mg K_2SnCl_6 (0,07 mmol, 1 eq) wurden in einer Mischung aus 50 mg $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})\text{Cl}$ und 450 mg $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$ in Gegenwart von 50 μL dmmp bei 150 °C für 96 h umgesetzt. Verbindung **22** entstand in Form roter kristalliner Nadeln neben großen Mengen von Verbindung **B**.

6.4.18 Darstellung von $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_{16}[\text{Ge}_{5,5}\text{Sn}_{28,5}\text{Se}_{76}]$ (**23**)



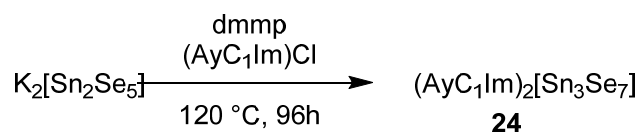
Die Reaktion von 65 mg $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_4][\text{SnSe}_4]$ (0,10 mmol, 1,5 eq) und 10 mg GeSe (0,06 mmol, 1 eq) lieferte in einer Mischung aus 50 mg $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})\text{Cl}$ und 450 mg $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$ in Gegenwart von 50 μL dmmp für 96 h bei 150 °C orangefarbene kristalline Stäbe von Verbindung **23** neben Verbindung **F**.

Ermittelte Zusammensetzung mittels μ -RFA:

Tabelle 33. Ermittelte Zusammensetzung mittels μ -RFA für **23**. Angaben in %.

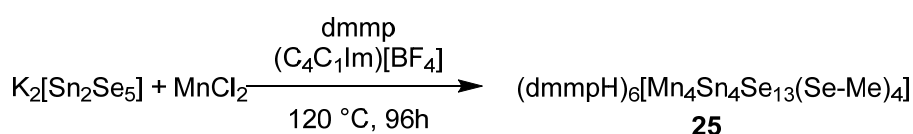
Zusammensetzung		
Element	Kristallstruktur	μ -RFA
Ge	5,00	4,78
Se	69,09	69,19
Sn	25,90	26,02
Summenformel	$\text{Ge}_{5,5}\text{Se}_{76}\text{Sn}_{28,5}$	$\text{Ge}_{5,25}\text{Se}_{76}\text{Sn}_{28,59}$

6.4.19 Darstellung von (AyC₁Im)₂[Sn₃Se₇] (**24**)



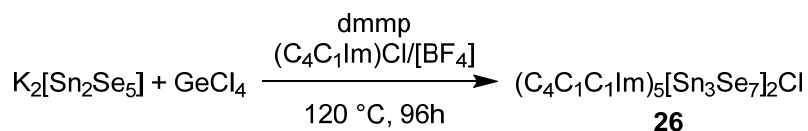
60 mg K₂[Sn₂Se₅] (0,08 mmol) wurden in 500 mg (AyC₁Im)Cl in Gegenwart von 50 µL dmmp für 96 h bei 120 °C zur Reaktion gebracht. Nach dem Abkühlen wurden rote kristalline Plättchen von Verbindung **24** erhalten.

6.4.20 Darstellung von (dmmpH)₆[Mn₄Sn₄Se₁₃(Se–Me)₄] (**25**)



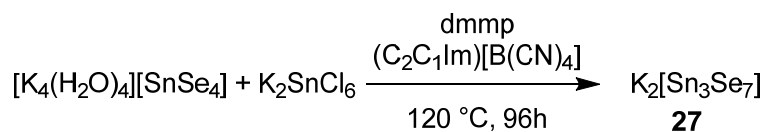
60 mg K₂[Sn₂Se₅] (0,08 mmol, 1 eq) wurden mit 20 mg MnCl₂ (0,16 mmol, 2 eq) unter Zusatz von 50 mL dmmp in 0,5 mL (C₄C₁Im)[BF₄] für 96 h bei 120 °C zur Reaktion gebracht. Nach dem Abkühlen wurden orangefarbene kristalline Blöcke von Verbindung **25** erhalten.

6.4.21 Darstellung von (C₄C₁Im)₅[Sn₃Se₇]₂Cl (**26**)



Eine Mischung aus 50 mg K₂[Sn₂Se₅] (0,07 mmol, 3,3 eq), 20 mg 18-Krone-6 (0,08 mmol, 3,5 eq) und 10 µL GeCl₄ (0,02 mmol, 1 eq) in 450 mg (C₄C₁Im)Cl und 50 mg (C₄C₁Im)[BF₄] wurde bei 60 °C über Nacht gerührt. Nach Zugabe von 50 mL dmmp wurde die Reaktionsmischung für 96 h auf 120 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde Verbindung **26** als orangefarbene kristalline Blöcke erhalten.

6.4.22 Darstellung von K₂[Sn₃Se₇] (**27**)



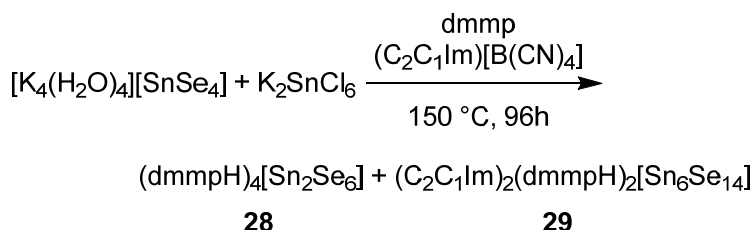
60 mg $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_4][\text{SnSe}_4]$ (0,09 mmol, 1,25 eq) und 30 mg K_2SnCl_6 (0,07 mmol, 1 eq) wurden in Gegenwart von 50 μL dmmp für 96 h bei 120 °C zur Reaktion gebracht. Nach dem Abkühlen entstand Verbindung **27** als rote kristalline Blöcke.

Ermittelte Zusammensetzung mittels μ -RFA:

Tabelle 34. Ermittelte Zusammensetzung mittels μ -RFA für **27**. Angaben in %.

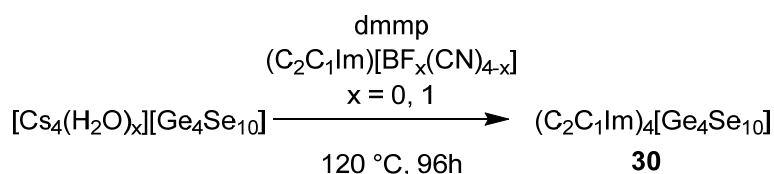
Zusammensetzung		
Element	Kristallstruktur	μ -RFA
K	16,67	18,54
Se	58,33	66,20
Sn	25,00	15,26
Summenformel	$\text{K}_2\text{Se}_7\text{Sn}_3$	$\text{K}_{1,95}\text{Se}_7\text{Sn}_{1,61}$

6.4.23 Darstellung von $(\text{dmmpH})_4[\text{Sn}_2\text{Se}_6]$ (**28**) und $(\text{C}_2\text{C}_1\text{Im})_2(\text{dmmpH})_2[\text{Sn}_6\text{Se}_{14}]$ (**29**)



60 mg $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_4][\text{SnSe}_4]$ (0,09 mmol, 1,25 eq) und 30 mg K_2SnCl_6 (0,07 mmol, 1 eq) wurden in Gegenwart von 50 μL dmmp für 96 h bei 150 °C zur Reaktion gebracht. Nach dem Abkühlen entstanden gelbe kristalline Stäbe von Verbindung **28** und orangefarbene kristalline Blöcke von Verbindung **29**.

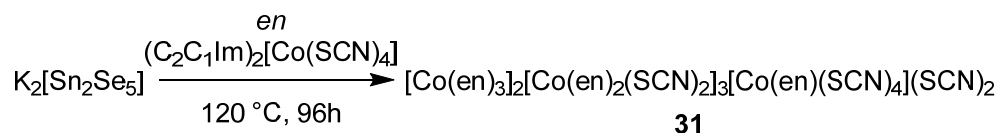
6.4.24 Darstellung von $(\text{C}_2\text{C}_1\text{Im})_4[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]$ (**30**)



50 mg $[\text{Cs}_4(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]$ wurden in 250 mg $(\text{C}_2\text{C}_1\text{Im})[\text{B}(\text{CN})_4]$ oder 250 mg $(\text{C}_2\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}(\text{CN})_3]$ in Gegenwart von 30 μL dmmp für 96 h bei 120 °C umgesetzt. Es wurden gelbe hexagonale Blöcke von Verbindung **30** erhalten. Dabei besaß die

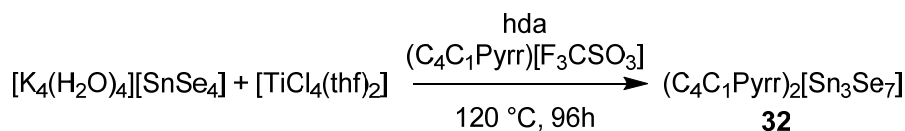
in $(\text{C}_2\text{C}_1\text{Im})[\text{B}(\text{CN})_4]$ durchgeführte Reaktion nach der Umsetzung eine farblose Lösung, während im Falle von $(\text{C}_2\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}(\text{CN})_3]$ eine braune Lösung vorlag.

6.4.25 Darstellung von $[\text{Co}(\text{en})_3]_2[\text{Co}(\text{en})_2(\text{SCN})_2]_3[\text{Co}(\text{en})(\text{SCN})_4](\text{SCN})_2$ (**31**)



60 mg $\text{K}_2[\text{Sn}_2\text{Se}_5]$ (0,08 mmol) wurden in Gegenwart von 50 μL *en* in $(\text{C}_2\text{C}_1\text{Im})_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ bei 120 $^\circ\text{C}$ für 96 h zur Reaktion gebracht. Verbindung **31** wurde in Form rosafarbener Kristalle erhalten.

6.4.26 Darstellung von $(\text{C}_4\text{C}_1\text{Pyrr})_2[\text{Sn}_3\text{Se}_7]$ (**32**)



40 mg $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_4][\text{SnSe}_4]$ (0,06 mmol, 1 *eq*) und 20 mg $[\text{TiCl}_4(\text{thf})_2]$ (0,06 mmol, 1 *eq*) wurden in Gegenwart von hda für 96 h bei 120 $^\circ\text{C}$ in $(\text{C}_4\text{C}_1\text{Pyrr})[\text{F}_3\text{CSO}_3]$ zur Reaktion gebracht. Verbindung **32** entstand in Form orangefarbener hexagonaler kristalliner Plättchen.

7. Kristallografische Daten

7.1 Datenerfassung und Kristallstrukturanalyse

Zur Analyse der Kristallstrukturen der dargestellten Verbindungen wurden Röntgenbeugungsexperimente an Einkristallen unter Verwendung von Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) mit Grafit-Monochromator als Strahlungsquelle durchgeführt (verwendete Geräte: IPDS 2, IPDS 2T der Firma *STOE*, D8 Quest der Firma *Bruker*).

Im Anschluss erfolgte die Kristallstrukturanalyse. Zunächst wurden die Zellkonstanten bestimmt, gefolgt von der Datenreduktion und Integration, in der die berechneten F-Werte auf die gemessenen Reflexen skaliert wurden, indem die Reflexintensität mittels Lorentz-Faktor- und Polarisations-Korrektur konvertiert wurden und das erhaltene Reflexprofil integriert wurde zur Bestimmung der Reflexintensität. Die Strukturlösung und Verfeinerung erfolgte unter Verwendung des Programms OLEX2.^[158]

Die Lösung der Kristallstruktur erfolgte unter Verwendung von SHELXS mittels direkter Methoden und anschließender Differenz-Fouriersynthesen oder SHELXT mittels *Intrinsic Phasing*. Beide Programme sind Bestandteil des Paketes SHELX-2014.^[159]

Anschließend wurde die Atomparameter gegen F_0^2 nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate optimiert. Dabei werden mit Hilfe von Fourier-Transformationen Strukturfaktoren F_c berechnet und mit den gemessenen Intensitäten F_0 verglichen. Es wurde die folgende Gewichtungsfunktion verwendet, wobei gleichzeitig alle Parameter verfeinert wurden. Die Parameter a und b wurden unter Verwendung des Programms SHELXT 5.1 manuell ermittelt und angepasst.

$$\frac{1}{w} = \sigma^2 F_0^2 + (aP)^2 + bP \quad (1)$$

mit
$$P = \frac{1}{3} \text{Max}(F_0^2, 0) + \frac{2}{3} F_c^2 \quad (2)$$

Die Gütefaktoren der durchgeführten Verfeinerung sind wie folgt definiert, beide sollen im Zuge der Verfeinerung minimiert werden.

$$R_1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|} \quad (3)$$

basierend auf der Verfeinerung gegen F und

$$wR_2 = \left[\frac{\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_0^2)^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

basierend auf der Verfeinerung gegen F^2 mit dem Gewichtungsfaktor w , sowie die Güte der Anpassung GooF, die möglichst nahe eins liegen sollte.

$$GooF = \left[\frac{\sum (F_0^2 - F_c^2)^2}{N_R - N_P} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

mit der Anzahl der unabhängigen Reflexe N_R und der Anzahl der verfeinerten Parameter N_P .

Die Korrektur des auf ruhende Atome bezogenen Atomformfaktors erfolgte mittels eines temperaturabhängigen Faktors.^[160,161]

$$f = f_0 e^{-\frac{8\pi^2 U \sin \theta}{\lambda}} \quad (6)$$

wobei der isotrope Auslenkungsfaktor U mit der mittleren Auslenkung des Atoms u senkrecht zu den reflektierten Netzebenen wie folgt zusammenhängt und multipliziert mit $8\pi^2$ den sogenannten DEBYE-WALLER-Faktor ergibt

$$U = u^2 \quad (7)$$

Realistischer sind anisotrope Schwingungen der Atome, dargestellt durch Schwingungsellipsoide, die durch sechs Komponenten U_{ij} eines Tensors in ihrer räumlichen Lage beschrieben werden, für die gilt

$$T = -\ln\left(\frac{f}{f_0}\right) \quad (8)$$

$$T_{iso} = B \cdot \sin^2 \frac{\theta}{\lambda} \quad (9)$$

$$T_{aniso} = 2\pi^2 \left(\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} m_i m_j a_i^* a_j^* \right) \quad (10)$$

U_{eq} ergibt sich dann aus U_{ij} zu

$$T_{aniso} = \frac{1}{3} \left(\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} m_i m_j a_i a_j a_i^* a_j^* \right) \quad (11)$$

mit

m_i, m_j	MILLER-Indizes	$m_1 = h, m_2 = k, m_3 = l$
a_i, a_j	Gitterkonstanten	$a_1 = a, a_2 = b, a_3 = c$
a_i^*, a_j^*	Reziproke Gitterkonstanten	$a_1^* = a^*, a_2^* = b^*, a_3^* = c^*$

Die unter Ergebnisse und Diskussion gezeigten Abbildungen der Kristallstrukturen wurden unter Verwendung des Programms DIAMOND Version 4.3.1 erstellt.^[162]

7.2 Kristallografische Daten

7.2.1 $(enH_2)(enH)_2[Ge_4Se_{10}]$ (1)

Summenformel	$C_6H_{28}Ge_4N_6Se_{10}$
Molare Masse ($g \cdot mol^{-1}$)	1 264,30
Farbe und Form des Kristalls	gelber Block
Größe des Kristalls (mm^3)	0,24 x 0,26 x 0,29
Wellenlänge, λ (Å)	0,71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
Zelldimensionen a, b, c (Å)	18,448(5), 9,3324(19), 17,987(9)
β (°)	109,83(2)
V (Å ³)	2 913,1(18)
Z	4
ρ_{calcld} ($g \cdot cm^{-3}$)	2,883
μ (Mo $K\alpha$) (mm^{-1})	16,590
Absorptionskorrekturmethode	numerisch
min./max. Transmission	0,0521/0,1098
2θ max (°)	49,954
Gemessene Reflexe	6827
$R(\text{int})$	0,0589
ind. Reflexe. ($I > 2\sigma(I)$) / Restraints	2520 (1523) / 0
Parameter	127
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0,0459
wR_2 (Alle Daten)	0,1165
S (Alle Daten)	0,876
Max./min. Restelektronendichte ($e^- \text{Å}^{-3}$)	1,260/−0,952

Die Verfeinerung der C-, N-, Ge- und Se-Atompositionen erfolgte unter Einsatz anisotroper Auslenkungsparameter. Die H-Atompositionen wurden mittels eines „riding models“ berechnet.

7.2.2 [Mn(en)₃]₂[Ge₄Se₁₀] (2)

Summenformel	C ₁₂ H ₄₈ Ge ₄ Mn ₂ N ₁₂ Se ₁₀
Molare Masse (g·mol ⁻¹)	1 550,46
Farbe und Form des Kristalls	gelbes Oktaeder
Größe des Kristalls (mm ³)	0,06 x 0,09 x 0,10
Wellenlänge, λ (Å)	0,71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Zelldimensionen <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	11,9473(6), 21,6205(6), 15,8799(7)
β (°)	91,258(4)
<i>V</i> (Å ³)	4 100,9
<i>Z</i>	4
ρ_{calcld} (g cm ⁻³)	2,511
μ (Mo K α) (mm ⁻¹)	12,394
Absorptionskorrekturmethode	numerisch
min./max. Transmission	0,3526/0,5230
2θ max (°)	53,7
Gemessene Reflexe	26 711
<i>R</i> (int)	0,0707
ind. Reflexe. ($I > 2\sigma(I)$) / Restraints	8633 (4832) / 0
Parameter	361
<i>R</i> ₁ ($I > 2\sigma(I)$)	0,0319
<i>wR</i> ₂ (Alle Daten)	0,0644
<i>S</i> (Alle Daten)	0,752
Max./min. Restelektronendichte (e ⁻ Å ⁻³)	1,414/-1,026

Die Verfeinerung der C-, N-, Mn-, Ge- und Se-Atompositionen erfolgte unter Einsatz anisotroper Auslenkungsparameter. Die H-Atompositionen wurden mittels eines „riding models“ berechnet.

7.2.3 [Mn(en)₃](C₄C₁C₁Im)₂[Ge₄Se₁₀]·0,33(enH)Cl (3)

Summenformel	C _{24,67} H ₆₁ Cl _{0,33} Ge ₄ Mn ₁ N _{10,67} Se ₁₀
Molare Masse (g·mol ⁻¹)	1 653,89
Farbe und Form des Kristalls	gelber Block
Größe des Kristalls (mm ³)	0,06 x 0,07 x 0,13
Wellenlänge, λ (Å)	0,71073
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$R\bar{3}$
Zelldimensionen a, c (Å)	30,7949(8), 27,9084(7)
V (Å ³)	22 920,4(13)
Z	18
ρ_{calcld} (g cm ⁻³)	2,157
μ (Mo K α) (mm ⁻¹)	9,769
Absorptionskorrekturmethode	numerisch
min./max. Transmission	0,4344/0,5912
2θ max (°)	49,996
Gemessene Reflexe	39 150
$R(\text{int})$	0,0748
ind. Reflexe. ($I > 2\sigma(I)$) / Restraints	8 969 (5 105) / 1
Parameter	464
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0,0449
wR_2 (Alle Daten)	0,1158
S (Alle Daten)	0,867
Max./min. Restelektronendichte (e ⁻ Å ⁻³)	1,014/-1,525

Die Verfeinerung der C-, N-, Cl-, Mn-, Ge- und Se-Atompositionen erfolgte unter Einsatz anisotroper Auslenkungsparameter (Ausnahme: C24 am Ende der Butylkette des Imidazoliumkations und (enH)⁺ der (enH)Cl-Einheit.) Die H-Atompositionen wurden mittels eines „riding models“ berechnet.

7.2.4 (H₂N(CH₂)₆NH₃)_{2-2x}(H₃N(CH₂)₆NH₃)_x[Sn₃Se₇] (5, x ≤ 1)

Summenformel	Sn ₃ Se ₇
Molare Masse (g·mol ⁻¹)	908,79
Farbe und Form des Kristalls	dunkelrotes, hexagonales Plättchen
Größe des Kristalls (mm ³)	0,09 x 0,09 x 0,19
Wellenlänge, λ (Å)	0,71073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Cmce</i>
Zelldimensionen <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	13,7282(19), 24,038(2), 14,4267(18)
<i>V</i> (Å ³)	4 760,7(10)
<i>Z</i>	8
ρ_{calcld} (g cm ⁻³)	2,536
μ (Mo K α) (mm ⁻¹)	13,796
Absorptionskorrekturmethode	numerisch
min./max. Transmission	0,1366/0,3884
2 θ max (°)	30
Gemessene Reflexe	1933
<i>R</i> (int)	0,1852
ind. Reflexe. (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)) / Restraints	490 (334) / 0
Parameter	52
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0,0960
<i>wR</i> ₂ (Alle Daten)	0,2411
<i>S</i> (Alle Daten)	0,974
Max./min. Restelektronendichte (e ⁻ Å ⁻³)	1,037/-0,861

Die Verfeinerung der Se- und Sn-Atompositionen erfolgte unter Einsatz anisotroper Auslenkungsparameter. Die Überschrift gibt eine idealisierte Summenformel an. Wegen der Fehlordnung der Kationen konnten diese in der Struktur nicht identifiziert werden. Deshalb wurde die Verfeinerung unter Verwendung des Programms SQUEEZE durchgeführt (*V* = 2414,1 Å³, *N*(e⁻) = 103).^[142]

7.2.5 (enH₂)(enH)₂[Sn₂Se₆]·0,67en (6)

Summenformel	C_{7,33}H₂₈N_{7,33}Se₆Sn₂
Molare Masse (g·mol ⁻¹)	930,18
Farbe und Form des Kristalls	gelber Stab
Größe des Kristalls (mm ³)	0,03 x 0,05 x 0,12
Wellenlänge, λ (Å)	0,71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zelldimensionen a, b, c (Å)	6,6055(4), 10,9973(7), 26,8274(16)
α, β, γ (°)	80,216(5), 83,496(5), 75,602(5)
V (Å ³)	1 855,0(2)
Z	3
ρ_{calcld} (g cm ⁻³)	2,498
μ (Mo K α) (mm ⁻¹)	10,856
Absorptionskorrekturmethode	numerisch
min./max. Transmission	0,3309/0,7947
2θ max (°)	54,35
Gemessene Reflexe	16 838
$R(\text{int})$	0,0892
ind. Reflexe. ($I > 2\sigma(I)$) / Restraints	7770 (3571) / 2
Parameter	319
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0,0439
wR_2 (Alle Daten)	0,0928
S (Alle Daten)	0,763
Max./min. Restelektronendichte (e ⁻ Å ⁻³)	1,092/-1,253

Die Verfeinerung der C-, N-, Se- und Sn-Atompositionen erfolgte unter Einsatz anisotroper Auslenkungsparameter (Ausnahme: Kristall-en-Einheit). Die H-Atompositionen wurden mittels eines „riding models“ berechnet.

7.2.6 (C₄C₁C₁Im)₂₄[Ge₂₄Sn₃₆Se₁₃₂] (7)

Summenformel	Ge ₂₄ Sn ₃₆ Se ₁₃₂
Molare Masse (g·mol ⁻¹)	16 437,72
Farbe und Form des Kristalls	rotes Oktaeder
Größe des Kristalls (mm ³)	0,08 x 0,09 x 0,11
Wellenlänge, λ (Å)	1,54178
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$Pa\bar{3}$
Zelldimension a (Å)	38,9739(8)
V (Å ³)	59 200(4)
Z	4
ρ_{calcld} (g cm ⁻³)	1,844
μ (Mo K α) (mm ⁻¹)	22,515
Absorptionskorrekturmethode	multiscan
min./max. Transmission	0,5859/0,7516
2θ max (°)	58,924
Gemessene Reflexe	75 736
$R(\text{int})$	0,0413
ind. Reflexe. ($I > 2\sigma(I)$) / Restraints	14 110 (10 731) / 1
Parameter	479
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0,0778
wR_2 (Alle Daten)	0,2528
S (Alle Daten)	1,053
Max./min. Restelektronendichte (e ⁻ Å ⁻³)	1,578/-0,909

Die Verfeinerung der Ge-, Se- und Sn-Atompositionen erfolgte unter Einsatz anisotroper Auslenkungsparameter. Es sind zwei Anionen auf einer Position fehlgeordnet. Die Überschrift gibt eine idealisierte Summenformel an. Wegen der Fehlordnung der Kationen konnten diese in der Struktur nicht identifiziert werden. Deshalb wurde die Verfeinerung unter Verwendung des Programms SQUEEZE durchgeführt ($V = 36\,739,6\text{ Å}^3$, $N(\text{e}^-) = 10\,981,5$).^[142]

7.2.7 (C₄C₁Im)₂₄[Ge₂₄Sn₃₆Se₁₃₂] (8)

Summenformel	C ₁₀₈ N ₃₆ Ge ₂₄ Sn ₃₆ Se ₁₃₂
Molare Masse (g·mol ⁻¹)	18 239,16
Farbe und Form des Kristalls	rotes, hexagonales Prisma
Größe des Kristalls (mm ³)	0,09 x 0,09 x 0,122
Wellenlänge, λ (Å)	0,71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zelldimensionen a, b, c (Å)	24,273(5), 26,821(5), 27,335(5)
α, β, γ (°)	62,26(3), 79,39(3), 64,30(3)
V (Å ³)	14 189(7)
Z	2
ρ_{calcld} (g cm ⁻³)	2,135
μ (Mo K α) (mm ⁻¹)	11,288
Absorptionskorrekturmethode	numerisch
min./max. Transmission	0,2867/0,4581
2θ max (°)	40,00
Gemessene Reflexe	56 161
$R(\text{int})$	0,1133
ind. Reflexe. ($I > 2\sigma(I)$) / Restraints	26159 (13682) / 1602
Parameter	1432
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0,0687
wR_2 (Alle Daten)	0,1753
S (Alle Daten)	0,889
Max./min. Restelektronendichte (e ⁻ Å ⁻³)	1,668/-1,281

Die Verfeinerung der C-, N-, Ge-, Se- und Sn-Atompositionen erfolgte unter Einsatz anisotroper Auslenkungsparameter. Die Überschrift gibt eine idealisierte Summenformel an. Es konnten 18 (C₂C₁Im)⁺-Kationenfragmente von 24 (C₄C₁Im)⁺-Kationen unter Verwendung der Restraints FLAT, RIGU, ISOR und SAME identifiziert werden. Die Position der H-Atome wurde nicht berechnet. Deshalb wurde die Verfeinerung unter Verwendung des Programms SQUEEZE durchgeführt ($V = 5\,740,5\text{ Å}^3$, $N(e^-) = 3\,632,1$).^[142]

7.2.8 (C₄C₁Im)₃₆[Ge₂₄Sn₃₆Se₁₃₂]Cl₁₂ (9)

Summenformel	C ₂₈₈ N ₇₂ Ge ₂₄ Sn ₃₆ Se ₁₃₂ Cl ₁₂
Molare Masse (g·mol ⁻¹)	21 330,72
Farbe und Form des Kristalls	rotes hexagonales Prisma
Größe des Kristalls (mm ³)	0,248 x 0,334 x 0,432
Wellenlänge, λ (Å)	0,71073
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$R\bar{3}c$
Zelldimensionen a , c (Å)	36,831(5), 95,023(19)
V (Å ³)	111 634(39)
Z	6
ρ_{calcld} (g cm ⁻³)	1,904
μ (Mo K α) (mm ⁻¹)	8,667
Absorptionskorrekturmethode	numerisch
min./max. Transmission	0,0548/0,2085
2θ max (°)	40,236
Gemessene Reflexe	103 142
$R(\text{int})$	0,1596
ind. Reflexe. ($I > 2\sigma(I)$) / Restraints	11 613 (7848) / 810
Parameter	791
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0,1026
wR_2 (Alle Daten)	0,2805
S (Alle Daten)	1,011
Max./min. Restelektronendichte (e ⁻ Å ⁻³)	1,192/-1,530

Die Verfeinerung der C-, N-, Cl-, Ge-, Se- und Sn-Atompositionen erfolgte unter Einsatz anisotroper Auslenkungsparameter. Es konnten alle Kationen unter Verwendung der Restraints FLAT, RIGU, ISOR und SAME identifiziert werden. Die Position der H-Atome wurde nicht berechnet. Die Verfeinerung wurde unter Verwendung des Programms SQUEEZE durchgeführt ($V = 31\,097,4\text{ Å}^3$, $N(e^-) = 2\,524,9$).^[142]

7.2.9 (C₄C₁C₁Im)₂₄[Ge₂₄Sn₃₆Se₁₃₂] (10)

Summenformel	C ₁₁₆ N ₃₀ Ge ₂₄ Sn ₃₆ Se ₁₃₂
Molare Masse (g·mol ⁻¹)	18 251,18
Farbe und Form des Kristalls	roter Block
Größe des Kristalls (mm ³)	0,18 x 0,20 x 0,26
Wellenlänge, λ (Å)	0,71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zelldimensionen a, b, c (Å)	26,312(4), 28,545(4), 36,837(8)
α, β, γ (°)	87,64(1), 82,80(1), 87,17(1)
V (Å ³)	27 399(8)
Z	2
ρ_{calcld} (g cm ⁻³)	2,212
μ (Mo K α) (mm ⁻¹)	11,680
Absorptionskorrekturmethode	numerisch
min./max. Transmission	0,1144, 0,2264
2θ max (°)	46,38
Gemessene Reflexe	301 557
$R(\text{int})$	0,1214
ind. Reflexe. ($I > 2\sigma(I)$) / Restraints	140 542 (63 429) / 2862
Parameter	2754
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0,0751
wR_2 (Alle Daten)	0,2010
S (Alle Daten)	0,810
Max./min. Restelektronendichte (e ⁻ Å ⁻³)	1,666/-1,234

Die Verfeinerung der C-, N-, Ge-, Se- und Sn-Atompositionen erfolgte unter Einsatz anisotroper Auslenkungsparameter mit Ausnahme einiger organischer Kationenfragmente. Die Überschrift gibt eine idealisierte Summenformel an. Es konnten 16 Kationenfragmente (4x(C₄C₁C₁Im)⁺, 1x(C₃C₁C₁Im)⁺, 5x(C₄C₁C₁Im)⁺, 5x(C₁C₁C₁Im)⁺, 1xC₅-Ring) von 24 Kationen unter Verwendung der Restraints FLAT, RIGU, ISOR und SAME identifiziert werden. Die Position der H-Atome wurde nicht berechnet.

7.2.10 (C₆C₁Im)₂₄[Ge₂₄Sn₃₆Se₁₃₂] (11)

Summenformel	Ge ₂₄ Sn ₃₆ Se ₁₃₂
Molare Masse (g·mol ⁻¹)	16 437,72
Farbe und Form des Kristalls	rotes Oktaeder
Größe des Kristalls (mm ³)	0,033 x 0,037 x 0,043
Wellenlänge, λ (Å)	0,71073
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$R\bar{3}$
Zelldimensionen a, c (Å)	28,124(4), 53,514(11)
V (Å ³)	36 658(10)
Z	3
ρ_{calcld} (g cm ⁻³)	2,234
μ (Mo K α) (mm ⁻¹)	13,091
Absorptionskorrekturmethode	numerisch
min./max. Transmission	0,6037/0,6753
2θ max (°)	40,564
Gemessene Reflexe	19764
$R(\text{int})$	0,2111
ind. Reflexe. ($I > 2\sigma(I)$) / Restraints	7757 (1585) / 0
Parameter	289
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0,0873
wR_2 (Alle Daten)	0,2083
S (Alle Daten)	0,721
Max./min. Restelektronendichte (e ⁻ Å ⁻³)	1,220/-0,656

Die Verfeinerung der Ge-, Se- und Sn-Atompositionen erfolgte unter Einsatz anisotroper Auslenkungsparameter. Die Überschrift gibt eine idealisierte Summenformel an. Wegen der Fehlordnung der Kationen konnten diese in der Struktur nicht identifiziert werden. Deshalb wurde die Verfeinerung unter Verwendung des Programms SQUEEZE durchgeführt ($V = 21\,129,9 \text{ Å}^3$, $N(e^-) = 3\,567,1$).^[142]

7.2.11 (C₆C₁Im)₂₄[Ge₂₄Sn₃₆Se₁₃₂] (12)

Summenformel	C ₁₂₂ N ₄₄ Ge ₂₄ Sn ₃₆ Se ₁₃₂
Molare Masse (g·mol ⁻¹)	18 519,38
Farbe und Form des Kristalls	roter Block
Größe des Kristalls (mm ³)	0,082 x 0,109 x 0,259
Wellenlänge, λ (Å)	0,71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zelldimensionen a, b, c (Å)	24,2396(14), 24,2595(13), 26,9135(15)
α, β, γ (°)	64,855(2), 63,462(2), 70,931(2)
V (Å ³)	12 632,7(13)
Z	1
ρ_{calcld} (g cm ⁻³)	2,434
μ (Mo K α) (mm ⁻¹)	12,680
Absorptionskorrekturmethode	multiscan
min./max. Transmission	0,3634/0,7452
2θ max (°)	44,94
Gemessene Reflexe	199 337
$R(\text{int})$	0,0897
ind. Reflexe. ($I > 2\sigma(I)$) / Restraints	32546 (23489) / 1915
Parameter	1508
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0,0766
wR_2 (Alle Daten)	0,2165
S (Alle Daten)	1,024
Max./min. Restelektronendichte (e ⁻ Å ⁻³)	4,778/-2,105

Die Verfeinerung der C-, N-, Ge-, Se- und Sn-Atompositionen erfolgte unter Einsatz anisotroper Auslenkungsparameter mit Ausnahme einiger organischer Kationenfragmente. Die Überschrift gibt eine idealisierte Summenformel an. Es konnten 22 Kationenfragmente ($2x(\text{C}_5\text{C}_1\text{Im})^+$, $2x(\text{C}_3\text{C}_1\text{Im})^+$, $18x(\text{C}_2\text{C}_1\text{Im})^+$, $6x(\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})^+$) von 24 Kationen unter Verwendung der Restraints FLAT, RIGU, ISOR und SAME identifiziert werden. Die Position der H-Atome wurde nicht berechnet.

7.2.12 (C₈C₁Im)₂₄[Ge₂₄Sn₃₆Se₁₃₂] (13)

Summenformel	Ge ₂₄ Sn ₃₆ Se ₁₃₂
Molare Masse (g·mol ⁻¹)	16 437,72
Farbe und Form des Kristalls	rotes Oktaeder
Größe des Kristalls (mm ³)	0,283 x 0,290 x 0,290
Wellenlänge, λ (Å)	0,71073
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$R\bar{3}c$
Zelldimensionen a , c (Å)	28,286(4), 137,59(3)
V (Å ³)	95 337(27)
Z	6
ρ_{calcld} (g cm ⁻³)	1,718
μ (Mo K α) (mm ⁻¹)	10,07
Absorptionskorrekturmethode	numerisch
min./max. Transmission	0,1560/0,1791
2θ max (°)	28,180
Gemessene Reflexe	9518
$R(\text{int})$	0,0962
ind. Reflexe. ($I > 2\sigma(I)$) / Restraints	3486 (1888) / 0
Parameter	289
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0,0513
wR_2 (Alle Daten)	0,1361
S (Alle Daten)	0,861
Max./min. Restelektronendichte (e ⁻ Å ⁻³)	0,316/-0,443

Die Verfeinerung der Ge-, Se- und Sn-Atompositionen erfolgte unter Einsatz anisotroper Auslenkungsparameter. Die Überschrift gibt eine idealisierte Summenformel an. Wegen der Fehlordnung der Kationen konnten diese in der Struktur nicht identifiziert werden. Deshalb wurde die Verfeinerung unter Verwendung des Programms SQUEEZE durchgeführt ($V = 64\,239,1\text{ Å}^3$, $N(e^-) = 27\,922,7$).^[142]

7.2.13 (C₂C₁C₁)_{24-x}(C₂C₁Im)_x[Ge₂₄Sn₃₆Se₁₃₂] (14)

Summenformel	Ge ₂₄ Sn ₃₆ Se ₁₃₂
Molare Masse (g·mol ⁻¹)	16 437,72
Farbe und Form des Kristalls	roter Block
Größe des Kristalls (mm ³)	0,063 x 0,064 x 0,101
Wellenlänge, λ (Å)	0,71073
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$R\bar{3}$
Zelldimensionen a , c (Å)	25,791(4), 60,013(12)
V (Å ³)	34 570(12)
Z	3
ρ_{calcld} (g cm ⁻³)	2,369
μ (Mo K α) (mm ⁻¹)	13,881
Absorptionskorrekturmethode	numerisch
min./max. Transmission	0,5472/0,3846
2θ max (°)	28,20
Gemessene Reflexe	4 927
$R(\text{int})$	0,0447
ind. Reflexe. ($I > 2\sigma(I)$) / Restraints	2577 (1282) / 0
Parameter	289
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0,0531
wR_2 (Alle Daten)	0,1208
S (Alle Daten)	0,789
Max./min. Restelektronendichte (e ⁻ Å ⁻³)	0,960/-0,417

Die Verfeinerung der Ge-, Se- und Sn-Atompositionen erfolgte unter Einsatz anisotroper Auslenkungsparameter. Die Überschrift gibt eine idealisierte Summenformel an. Wegen der Fehlordnung der Kationen konnten diese in der Struktur nicht identifiziert werden. Deshalb wurde die Verfeinerung unter Verwendung des Programms SQUEEZE durchgeführt ($V = 18\,635,1\text{ Å}^3$, $N(e^-) = 6\,372,3$).^[142]

7.2.14 (C₁₀C₁Im)₂₄[Ge₂₄Sn₃₆Se₁₃₂] (15)

Summenformel	Ge ₂₄ Sn ₃₆ Se ₁₃₂
Molare Masse (g·mol ⁻¹)	16 437,72
Farbe und Form des Kristalls	roter Block
Größe des Kristalls (mm ³)	0,155 x 0,246 x 0,283
Wellenlänge, λ (Å)	0,71073
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$R\bar{3}$
Zelldimensionen a, c (Å)	28,640(5), 71,012(10)
V (Å ³)	50 442(20)
Z	3
ρ_{calcld} (g cm ⁻³)	1,623
μ (Mo K α) (mm ⁻¹)	9,513
Absorptionskorrekturmethode	numerisch
min./max. Transmission	0,2488/0,2818
2θ max (°)	30,098
Gemessene Reflexe	3 235
$R(\text{int})$	0,0544
ind. Reflexe. ($I > 2\sigma(I)$) / Restraints	2971 (1285) / 0
Parameter	289
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0,0748
wR_2 (Alle Daten)	0,1387
S (Alle Daten)	1,564
Max./min. Restelektronendichte (e ⁻ Å ⁻³)	0,678/-0,616

Die Verfeinerung der Ge-, Se- und Sn-Atompositionen erfolgte unter Einsatz anisotroper Auslenkungsparameter. Die Überschrift gibt eine idealisierte Summenformel an. Wegen der Fehlordnung der Kationen konnten diese in der Struktur nicht identifiziert werden. Deshalb wurde die Verfeinerung unter Verwendung des Programms SQUEEZE durchgeführt ($V = 35\,206,5 \text{ Å}^3$, $N(e^-) = 6\,044,0$).^[142] Der aufgenommen Datensatz ist unvollständig (65%), worin der hohe Wert für S begründet liegt.

7.2.15 (C₁₀C₁Im)₂₄[Ge₂₄Sn₃₆Se₁₃₂] (16)

Summenformel	C ₁₄₈ N ₄₄ Ge ₂₄ Sn ₃₆ Se ₁₃₂
Molare Masse (g·mol ⁻¹)	18 831,64
Farbe und Form des Kristalls	roter Block
Größe des Kristalls (mm ³)	0,152 x 0,221 x 0,267
Wellenlänge, λ (Å)	0,71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zelldimensionen a, b, c (Å)	25,6885(12), 27,4997(11), 27,6284(10)
α, β, γ (°)	61,435(3), 87,272(3), 84,462(3)
V (Å ³)	17 061,6(13)
Z	1
ρ_{calcld} (g cm ⁻³)	1,833
μ (Mo K α) (mm ⁻¹)	9,390
Absorptionskorrekturmethode	numerisch
min./max. Transmission	0,1410/0,3349
2θ max (°)	40,00
Gemessene Reflexe	108 197
$R(\text{int})$	0,1751
ind. Reflexe. ($I > 2\sigma(I)$) / Restraints	31 622 (10 748) / 2161
Parameter	1590
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0,0621
wR_2 (Alle Daten)	0,1704
S (Alle Daten)	0,725
Max./min. Restelektronendichte (e ⁻ Å ⁻³)	1,075/-0,733

Die Verfeinerung der C-, N-, Ge-, Se- und Sn-Atompositionen erfolgte unter Einsatz anisotroper Auslenkungsparameter mit Ausnahme einiger organischer Kationenfragmente. Die Überschrift gibt eine idealisierte Summenformel an. Es konnten 22 Kationenfragmente (4x(C₄C₁Im)⁺, 6x(C₃C₁Im)⁺, 12x(C₂C₁Im)⁺) von 24 Kationen unter Verwendung der Restraints FLAT, RIGU, ISOR und SAME identifiziert werden. Die Position der H-Atome wurde nicht berechnet.

7.2.16 (C₄C₁C₁Im)₂[Sn₃Se₇] (17)

Summenformel	C ₁₈ H ₃₄ N ₄ Sn ₃ Se ₇
Molare Masse (g·mol ⁻¹)	1 215,28
Farbe und Form des Kristalls	orangefarbener Block
Größe des Kristalls (mm ³)	0,18 x 0,19 x 0,24
Wellenlänge, λ (Å)	0,71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Zelldimensionen <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	10,761(2), 13,799(3), 21,655(4)
β (°)	99,80(3)
<i>V</i> (Å ³)	3 168,5(11)
<i>Z</i>	4
ρ_{calcld} (g cm ⁻³)	2,548
μ (Mo K α) (mm ⁻¹)	10,403
Absorptionskorrekturmethode	numerisch
min./max. Transmission	0,1986/0,2748
2 θ max (°)	49,996
Gemessene Reflexe	22 871
<i>R</i> (int)	0,0747
ind. Reflexe. (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)) / Restraints	5 575 (3 434) / 0
Parameter	295
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0,0393
<i>wR</i> ₂ (Alle Daten)	0,0836
<i>S</i> (Alle Daten)	0,824
Max./min. Restelektronendichte (e ⁻ Å ⁻³)	0,837/-1,704

Die Verfeinerung der C-, N-, Se- und Sn-Atompositionen erfolgte unter Einsatz anisotroper Auslenkungsparameter. Die H-Atompositionen wurden mittels eines „riding models“ berechnet.

7.2.17 (C₄C₁C₁Im)₂₄[Ge₂₄Sn₃₆Se₁₃₂] (18)

Summenformel	Ge ₂₄ Sn ₃₆ Se ₁₃₂
Molare Masse (g·mol ⁻¹)	16 437,72
Farbe und Form des Kristalls	rotes Oktaeder
Größe des Kristalls (mm ³)	0,041 x 0,104 x 0,187
Wellenlänge, λ (Å)	0,71073
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	<i>Fd$\bar{3}c$</i>
Zelldimensionen <i>a</i> , <i>c</i> (Å)	73,390(2)
<i>V</i> (Å ³)	395 288(36)
<i>Z</i>	32
ρ_{calcld} (g cm ⁻³)	2,210
μ (Mo K α) (mm ⁻¹)	12,949
Absorptionskorrekturmethode	multiscan
min./max. Transmission	0,6147/0,7443
2θ max (°)	41,64
Gemessene Reflexe	104698
<i>R</i> (int)	0,0685
ind. Reflexe. (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)) / Restraints	8500 (5910) / 0
Parameter	289
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0,0619
<i>wR</i> ₂ (Alle Daten)	0,2046
<i>S</i> (Alle Daten)	1,096
Max./min. Restelektronendichte (e ⁻ Å ⁻³)	1,671/-0,690

Die Verfeinerung der Ge-, Se- und Sn-Atompositionen erfolgte unter Einsatz anisotroper Auslenkungsparameter. Die Überschrift gibt eine idealisierte Summenformel an. Wegen der Fehlordnung der Kationen konnten diese in der Struktur nicht identifiziert werden. Deshalb wurde die Verfeinerung unter Verwendung des Programms SQUEEZE durchgeführt (*V* = 228 791,4 Å³, *N*(e⁻) = 78 052,7).^[142]

7.2.18 (C₄C₁C₁Im)₂₄[Ge₂₄Sn₃₆Se₁₃₂] (20)

Summenformel	Ge ₂₄ Sn ₃₆ Se ₁₃₂
Molare Masse (g·mol ⁻¹)	16 437,72
Farbe und Form des Kristalls	roter Block
Größe des Kristalls (mm ³)	0,202 x 0,289 x 0,29
Wellenlänge, λ (Å)	0,71073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnnm</i>
Zelldimensionen <i>a</i> , <i>c</i> (Å)	41,008(8), 25,767(5), 26,947(5)
<i>V</i> (Å ³)	28 474(10)
<i>Z</i>	2
ρ_{calcld} (g cm ⁻³)	1,917
μ (Mo K α) (mm ⁻¹)	11,235
Absorptionskorrekturmethode	numerisch
min./max. Transmission	0,0977/0,2377
2θ max (°)	32,762
Gemessene Reflexe	27391
<i>R</i> (int)	0,1855
ind. Reflexe. ($I > 2\sigma(I)$) / Restraints	7635 (3463) / 0
Parameter	449
<i>R</i> ₁ ($I > 2\sigma(I)$)	0,0742
<i>wR</i> ₂ (Alle Daten)	0,1785
<i>S</i> (Alle Daten)	0,832
Max./min. Restelektronendichte (e ⁻ Å ⁻³)	1,254/-1,067

Die Verfeinerung der Ge-, Se- und Sn-Atompositionen erfolgte unter Einsatz anisotroper Auslenkungsparameter. Die Überschrift gibt eine idealisierte Summenformel an. Wegen der Fehlordnung der Kationen konnten diese in der Struktur nicht identifiziert werden. Deshalb wurde die Verfeinerung unter Verwendung des Programms SQUEEZE durchgeführt ($V = 18\,154,4\text{ Å}^3$, $N(e^-) = 13\,983,0$).^[142]

7.2.19 (C₄C₁C₁Im)₇[Cs@Sn₄@(Ge₄Se₁₀)₄] (21)

Summenformel	Cs ₁ Ge ₁₆ Se ₄₀ Sn ₄
Molare Masse (g·mol ⁻¹)	4 927,51
Farbe und Form des Kristalls	gelber Block
Größe des Kristalls (mm ³)	0,07 x 0,07 x 0,08
Wellenlänge, λ (Å)	0,71073
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$P\bar{4}3m$
Zelldimension a (Å)	15,4577(16)
V (Å ³)	3 693,5(11)
Z	1
ρ_{calcld} (g cm ⁻³)	2,215
μ (Mo K α) (mm ⁻¹)	13,968
Absorptionskorrekturmethode	keine
min./max. Transmission	-
2θ max (°)	39,96
Gemessene Reflexe	5 916
$R(\text{int})$	0,1119
ind. Reflexe. ($I > 2\sigma(I)$) / Restraints	698 (328) / 0
Parameter	41
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0,0304
wR_2 (Alle Daten)	0,0572
S (Alle Daten)	0,734
Max./min. Restelektronendichte (e ⁻ Å ⁻³)	0,243/-0,190

Die Verfeinerung der Ge-, Se- Sn- und Cs-Atompositionen erfolgte unter Einsatz anisotroper Auslenkungsparameter. Die Überschrift gibt eine idealisierte Summenformel an. Wegen der Fehlordnung der Kationen konnten diese in der Struktur nicht identifiziert werden. Deshalb wurde die Verfeinerung unter Verwendung des Programms SQUEEZE durchgeführt ($V = 1\,982,9\text{ Å}^3$, $N(e^-) = 965,8$).^[142]

7.2.20 (C₄C₁C₁Im)₅[Sn₉Se₂₀][BF₄] (22)

Summenformel	C ₄₅ H ₈₅ B ₁ F ₄ N ₁₀ Sn ₉ Se ₂₀
Molare Masse (g·mol ⁻¹)	3 500,44
Farbe und Form des Kristalls	orangefarbene Nadel
Größe des Kristalls (mm ³)	0,04 x 0,07 x 0,26
Wellenlänge, λ (Å)	0,71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/n</i>
Zelldimensionen <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	10,8781(10), 13,3651(15), 31,026(2)
β (°)	91,326(2)
<i>V</i> (Å ³)	8 766,5(11)
<i>Z</i>	4
ρ_{calcld} (g cm ⁻³)	2,652
μ (Mo K α) (mm ⁻¹)	10,867
Absorptionskorrekturmethode	multiscan
min./max. Transmission	0,5478/0,7454
2θ max (°)	52,076
Gemessene Reflexe	133 093
<i>R</i> (int)	0,1487
ind. Reflexe. (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)) / Restraints	17 228 (12 388) / 0
Parameter	791
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0,0688
<i>wR</i> ₂ (Alle Daten)	0,1339
<i>S</i> (Alle Daten)	1,127
Max./min. Restelektronendichte (e ⁻ Å ⁻³)	1,855/-1,541

Die Verfeinerung der B-, C-, N-, F-, Se- und Sn-Atompositionen erfolgte unter Einsatz anisotroper Auslenkungsparameter. Die H-Atompositionen wurden mittels eines „riding models“ berechnet.

7.2.21 (C₄C₁C₁Im)₁₆[Ge_{5,5}Sn_{28,5}Se₇₆] (23)

Summenformel	C ₉₀ N ₂₈ Ge _{5,5} Sn _{28,5} Se ₇₆
Molare Masse (g·mol ⁻¹)	11 256,05
Farbe und Form des Kristalls	orangefarbener Stab
Größe des Kristalls (mm ³)	0,072 x 0,084 x 0,167
Wellenlänge, λ (Å)	0,71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zelldimensionen a, b, c (Å)	19,874(7), 24,186(8), 36,705(12)
α, β, γ (°)	88,783(12), 81,204(12), 68,058(10)
V (Å ³)	16 160(9)
Z	2
ρ_{calcld} (g cm ⁻³)	2,313
μ (Mo K α) (mm ⁻¹)	11,246
Absorptionskorrekturmethode	multiscan
min./max. Transmission	0,3379/0,5947
2θ max (°)	40,30
Gemessene Reflexe	108 261
$R(\text{int})$	0,0944
ind. Reflexe. ($I > 2\sigma(I)$) / Restraints	30 447 (18 980) / 2693
Parameter	1962
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0,0774
wR_2 (Alle Daten)	0,1908
S (Alle Daten)	1,030
Max./min. Restelektronendichte (e ⁻ Å ⁻³)	2,386/-1,100

Die Verfeinerung der C-, N-, Ge-, Se- und Sn-Atompositionen erfolgte unter Einsatz anisotroper Auslenkungsparameter mit Ausnahme einiger organischer Kationenfragmente. Die Überschrift gibt eine idealisierte Summenformel an. Es konnten 14 Kationenfragmente (2x(C₄C₁C₁Im)⁺, 2x(C₃C₁C₁Im)⁺, 10x(C₁C₁C₁Im)⁺) von 16 Kationen unter Verwendung der Restraint FLAT, RIGU, ISOR und SAME identifiziert werden. Die Position der H-Atome wurde nicht berechnet.

7.2.22 (AyC₁Im)₂[Sn₃Se₇] (24)

Summenformel	Sn ₃ Se ₇
Molare Masse (g·mol ⁻¹)	908,79
Farbe und Form des Kristalls	roter Block
Größe des Kristalls (mm ³)	0,08 x 0,19 x 0,40
Wellenlänge, λ (Å)	0,71073
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	<i>P6₃/mmc</i>
Zelldimensionen <i>a</i> , <i>b</i> (Å)	13,811(2), 19,173(4)
<i>V</i> (Å ³)	3 167,2(11)
<i>Z</i>	4
ρ_{calcld} (g cm ⁻³)	1,906
μ (Mo K α) (mm ⁻¹)	10,369
Absorptionskorrekturmethode	keine
min./max. Transmission	–
2θ max (°)	49,986
Gemessene Reflexe	24 123
<i>R</i> (int)	0,2443
ind. Reflexe. ($I > 2\sigma(I)$) / Restraints	1 065 (855) / 0
Parameter	22
<i>R</i> ₁ ($I > 2\sigma(I)$)	0,069
<i>wR</i> ₂ (Alle Daten)	0,1995
<i>S</i> (Alle Daten)	1,034
Max./min. Restelektronendichte (e ⁻ Å ⁻³)	2,187/–1,118

Die Verfeinerung der Se- und Sn-Atompositionen erfolgte unter Einsatz anisotroper Auslenkungsparameter. Die Überschrift gibt eine idealisierte Summenformel an. Wegen der Fehlordnung der Kationen konnten diese in der Struktur nicht identifiziert werden.

7.2.23 (dmmpH)₆[Mn₄Sn₄Se₁₃(Se-Me)₄] (25)

Summenformel	C₄₀H₉₆Mn₄N₆O₆Se₁₇Sn₄
Molare Masse (g·mol ⁻¹)	2 794,06
Farbe und Form des Kristalls	orangefarbener Block
Größe des Kristalls (mm ³)	0,143 x 0,144 x 0,15
Wellenlänge, λ (Å)	0,71073
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$R\bar{3}$
Zelldimensionen <i>a</i> , <i>c</i> (Å)	16,4957(3), 54,2335(15)
<i>V</i> (Å ³)	12 764,8(6)
<i>Z</i>	6
ρ_{calcld} (g cm ⁻³)	2,181
μ (Mo K α) (mm ⁻¹)	9,035
Absorptionskorrekturmethode	numerisch
min./max. Transmission	0,3342/0,3997
2θ max (°)	53,706
Gemessene Reflexe	42 399
<i>R</i> (int)	0,0954
ind. Reflexe. ($I > 2\sigma(I)$) / Restraints	5975 (4152) / 9
Parameter	249
<i>R</i> ₁ ($I > 2\sigma(I)$)	0,0551
<i>wR</i> ₂ (Alle Daten)	0,1578
<i>S</i> (Alle Daten)	1,038
Max./min. Restelektronendichte (e ⁻ Å ⁻³)	3,268/-1,457

Die Verfeinerung der C-, N-, Mn-, Se- und Sn-Atompositionen erfolgte unter Einsatz anisotroper Auslenkungsparameter. Die H-Atompositionen wurden mittels eines „riding models“ berechnet.

7.2.24 (C₄C₁Im)₅[Sn₃Se₇]₂Cl (26)

Summenformel	Cl ₁ Sn ₆ Se ₁₄
Molare Masse (g·mol ⁻¹)	1 853,03
Farbe und Form des Kristalls	orangefarbener Block
Größe des Kristalls (mm ³)	0,12 x 0,15 x 0,16
Wellenlänge, λ (Å)	0,71073
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$P\bar{3}m1$
Zelldimensionen a, c (Å)	13,846(3), 10,043(2)
V (Å ³)	1 667,4(8)
Z	1
ρ_{calcld} (g cm ⁻³)	1,845
μ (Mo K α) (mm ⁻¹)	9,888
Absorptionskorrekturmethode	numerisch
min./max. Transmission	0,2992/0,3988
2θ max (°)	48,086
Gemessene Reflexe	4 930
$R(\text{int})$	0,0416
ind. Reflexe. ($I > 2\sigma(I)$) / Restraints	986 (654) / 0
Parameter	25
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0,0646
wR_2 (Alle Daten)	0,2009
S (Alle Daten)	1,056
Max./min. Restelektronendichte (e ⁻ Å ⁻³)	0,994/-1,013

Die Verfeinerung der Cl-, Se- und Sn-Atompositionen erfolgte unter Einsatz anisotroper Auslenkungsparameter. Die Überschrift gibt eine idealisierte Summenformel an. Wegen der Fehlordnung der Kationen konnten diese in der Struktur nicht identifiziert werden.

7.2.25 K₂[Sn₃Se₇] (27)

Summenformel	K _{0,5} Se ₇ Sn ₃
Molare Masse (g·mol ⁻¹)	1 856,68
Farbe und Form des Kristalls	orangefarbener Block
Größe des Kristalls (mm ³)	0,05 x 0,10 x 0,11
Wellenlänge, λ (Å)	0,71073
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	<i>P</i> 6 ₁ 22
Zelldimensionen <i>a</i> , <i>c</i> (Å)	13,8427(10), 43,384(5)
<i>V</i> (Å ³)	7 199,5(13)
<i>Z</i>	12
ρ_{calcld} (g cm ⁻³)	2,569
μ (Mo K α) (mm ⁻¹)	13,772
Absorptionskorrekturmethode	numerisch
min./max. Transmission	0,3360/0,3735
2θ max (°)	39,94
Gemessene Reflexe	24 576
<i>R</i> (int)	0,1125
ind. Reflexe. ($I > 2\sigma(I)$) / Restraints	20 045 (11 749) / 0
Parameter	98
<i>R</i> ₁ ($I > 2\sigma(I)$)	0,1552
<i>wR</i> ₂ (Alle Daten)	0,4009
<i>S</i> (Alle Daten)	1,262
Max./min. Restelektronendichte (e ⁻ Å ⁻³)	2,658/-1,576

Die Verfeinerung der K-, Se- und Sn-Atompositionen erfolgte unter Einsatz anisotroper Auslenkungsparameter. Die Überschrift gibt eine idealisierte Summenformel an. Es konnten nur 0,5 K⁺-Kationen pro Formeleinheit identifiziert werden.

7.2.26 (dmmpH)₄[Sn₂Se₆] (28)

Summenformel	C ₂₄ H ₄₈ N ₄ O ₄ Se ₆ Sn ₂
Molare Masse (g·mol ⁻¹)	1 167,80
Farbe und Form des Kristalls	gelber Stab
Größe des Kristalls (mm ³)	0,03 x 0,04 x 0,13
Wellenlänge, λ (Å)	0,71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Zelldimensionen <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	6,1584(12), 22,381(4), 14,642(3)
β (°)	93,57(3)
<i>V</i> (Å ³)	2 014,1(7)
<i>Z</i>	2
ρ_{calcld} (g cm ⁻³)	1,926
μ (Mo K α) (mm ⁻¹)	6,692
Absorptionskorrekturmethode	numerisch
min./max. Transmission	0,5193/0,8397
2θ max (°)	49,994
Gemessene Reflexe	11 030
<i>R</i> (int)	0,0917
ind. Reflexe. ($I > 2\sigma(I)$) / Restraints	3 547 (2 195) / 0
Parameter	185
<i>R</i> ₁ ($I > 2\sigma(I)$)	0,0441
<i>wR</i> ₂ (Alle Daten)	0,1059
<i>S</i> (Alle Daten)	0,892
Max./min. Restelektronendichte (e ⁻ Å ⁻³)	1,155/-0,750

Die Verfeinerung der C-, N-, O-, Se- und Sn-Atompositionen erfolgte unter Einsatz anisotroper Auslenkungsparameter. Die H-Atompositionen wurden mittels eines „riding models“ berechnet.

7.2.27 (C₂C₁Im)₂(dmmpH)₂[Sn₆Se₁₄] (29)

Summenformel	C ₂₄ H ₅₀ N ₆ O ₂ Se ₁₄ Sn ₆
Molare Masse (g·mol ⁻¹)	2 272,28
Farbe und Form des Kristalls	orangefarbener Block
Größe des Kristalls (mm ³)	0,14 x 0,15 x 0,18
Wellenlänge, λ (Å)	0,71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Zelldimensionen <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	20,616(4), 13,857(3), 19,629(4)
β (°)	107,40(3)
<i>V</i> (Å ³)	5 351(2)
<i>Z</i>	4
ρ_{calcld} (g cm ⁻³)	2,821
μ (Mo K α) (mm ⁻¹)	12,311
Absorptionskorrekturmethode	numerisch
min./max. Transmission	0,1765/0,2716
2 θ max (°)	53,0
Gemessene Reflexe	37 762
<i>R</i> (int)	0,0629
ind. Reflexe. (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)) / Restraints	11 013 (7 350) / 0
Parameter	477
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0,0423
<i>wR</i> ₂ (Alle Daten)	0,0912
<i>S</i> (Alle Daten)	0,958
Max./min. Restelektronendichte (e ⁻ Å ⁻³)	1,479/−1,328

Die Verfeinerung der C-, N-, O-, Se- und Sn-Atompositionen erfolgte unter Einsatz anisotroper Auslenkungsparameter. Die H-Atompositionen wurden mittels eines „riding models“ berechnet.

7.2.28 (C₂C₁Im)₄[Ge₄Se₁₀] (30)

Summenformel	C ₂₄ H ₄₀ Ge ₄ N ₈ Se ₁₀
Molare Masse (g·mol ⁻¹)	1 520,60
Farbe und Form des Kristalls	gelber Block
Größe des Kristalls (mm ³)	0,17 x 0,20 x 0,29
Wellenlänge, λ (Å)	0,71073
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	<i>P</i> 4 ₂ / <i>n</i>
Zelldimensionen <i>a</i> , <i>c</i> (Å)	13,6480(8), 12,0182(6)
<i>V</i> (Å ³)	2 238,6(3)
<i>Z</i>	2
ρ_{calcld} (g cm ⁻³)	2,256
μ (Mo K α) (mm ⁻¹)	10,817
Absorptionskorrekturmethode	numerisch
min./max. Transmission	0,1714/0,2381
2 θ max (°)	58,556
Gemessene Reflexe	8 750
<i>R</i> (int)	0,0684
ind. Reflexe. (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)) / Restraints	2 993 (1 671) / 0
Parameter	116
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0,0358
<i>wR</i> ₂ (Alle Daten)	0,0914
<i>S</i> (Alle Daten)	0,845
Max./min. Restelektronendichte (e ⁻ Å ⁻³)	0,934/-0,744

Die Verfeinerung der C-, N-, Ge- und Se-Atompositionen erfolgte unter Einsatz anisotroper Auslenkungsparameter. Die H-Atompositionen wurden mittels eines „riding models“ berechnet.

7.2.29 [Co(en)₃]₂[Co(en)₂(SCN)₂]₃[Co(en)(SCN)₄](SCN)₂ (31)

Summenformel	C ₃₈ H ₁₀₄ Co ₆ N ₃₈ S ₁₂
Molare Masse (g·mol ⁻¹)	1 831,89
Farbe und Form des Kristalls	rosafarbener Block
Größe des Kristalls (mm ³)	0,07 x 0,10 x 0,17
Wellenlänge, λ (Å)	0,71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>Pc</i>
FLACK-Parameter	-0,012(8)
Zelldimensionen <i>a</i> , <i>c</i> (Å)	12,3656(6), 19,8804(10), 16,5438(9)
β (°)	93,177(4)
<i>V</i> (Å ³)	4 060,8(4)
<i>Z</i>	2
ρ_{calcld} (g cm ⁻³)	1,498
μ (Mo K α) (mm ⁻¹)	1,561
Absorptionskorrekturmethode	keine
min./max. Transmission	-
2θ max (°)	53,444
Gemessene Reflexe	37 145
<i>R</i> (int)	0,0618
ind. Reflexe. ($I > 2\sigma(I)$) / Restraints	16 924 (12 320) / 0
Parameter	838
<i>R</i> ₁ ($I > 2\sigma(I)$)	0,0601
<i>wR</i> ₂ (Alle Daten)	0,1351
<i>S</i> (Alle Daten)	0,962
Max./min. Restelektronendichte (e ⁻ Å ⁻³)	2,418/-0,743

Die Verfeinerung der C-, N-, S- und Co-Atompositionen erfolgte unter Einsatz anisotroper Auslenkungsparameter mit Ausnahme einiger (SCN)⁻-Einheiten. Die H-Atompositionen wurden mittels eines „riding models“ berechnet.

8. Anhang

Abkürzungsverzeichnis

$(C_nC_mC_oIm)XIL$, die ein Imidazolium-Kation und das Anion X enthält. $C_{n/m/o}$ gibt die Substitution am Imidazol-Ring an.

(d-HC)_{2D-def} Aggregation zu Schichtstrukturen mit deformierten Sechsringen.

(d-HC)_{2D-Herz} Aggregation von d-HC zu Schichtstrukturen mit herzförmigen Ringen.

(d-HC)_{2D-mix} ... Aggregation von d-HC zu Schichtstrukturen mit gemischten Ringen.

(d-HC)_{2D-reg} Aggregation von d-HC zu Schichtstrukturen mit regulären Sechsringen.

(d-HC)_c Aggregation von d-HC zu Ketten.

(d-HC)_{DC} Aggregation von d-HC zu Doppelketten.

[2.2.2]Kryptand 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosan

$[C_4C_1C_1Im]^+$ 1-Butyl-2,3-Dimethylimidazolium-Kation

$[C_4C_1Im]^+$ 1-Butyl-3-Methylimidazolium-Kation

18-Krone-6 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan

1D eindimensional

2D zweidimensional

3D dreidimensional

AD Adamantan

aep 1-(2-Aminoethyl)piperazin

Ay Allyl

Bz Benzylrest

dabco 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan

d-AD Defekt-Adamantan

dd-HC Doppel-Defekt-Heterocuban

d-HC Defekt-Heterocuban

dmmp 1,6-Dimethylmorpholin

en Ethylendiamin

Et Ethyl

HC Heterocuban

hda 1,6-Hexamethylendiamin

IL engl. ionic liquid, dt. ionische Flüssigkeit

M (Übergangs-)Metall

ma	<i>Methylamin</i>
Me	<i>Methyl</i>
MeTPyP	<i>Tetra(methylpyridyl)porphyrin</i>
NMR	<i>engl. nuclear magnetic resonance, dt. Kernspinresonanz</i>
Pn	<i>Pentapertetraedrischer Cluster</i>
py	<i>Pyridin</i>
Pyrr	<i>Pyrrolidinium</i>
RPD	<i>Röntgenpulverdiffraktometrie</i>
SBU	<i>secondary building unit</i>
TBU	<i>tertiary building unit</i>
TD	<i>Tetraeder</i>
tepa	<i>Tetraethylenpentamin</i>
thf	<i>Tetrahydrofuran, gebunden als Ligand im Komplex</i>
tmdp	<i>4,4'-Trimethyldipiperidin</i>
tmeda	<i>N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin</i>
Tn	<i>Supertetraedrischer Cluster</i>
TPP	<i>Tetraphenylporphyrin</i>
TPyP	<i>Tetrapyridylporphyrin</i>
tren	<i>Tris(2-Aminoethyl)amin</i>

8.1 Verbindungsverzeichnis

8.1.1 Übersicht der in dieser Arbeit neu dargestellten Verbindungen

1	$(enH_2)(enH)_2[Ge_4Se_{10}]$	AD
2	$[Mn(en)_3]_2[Ge_4Se_{10}]$	AD
3	$[Mn(en)_3](C_4C_1C_1Im)_2[Ge_4Se_{10}] \cdot 0.33(enH)Cl$	AD
4	$(C_4C_1Im)_y(dabcoH_{2-x})_{2-y}[Sn_3Se_7]$	(d-HC) _{2D-reg}
5	$(H_2N(CH_2)_6NH_3)_{2-2x}(H_3N(CH_2)_6NH_3)_x[Sn_3Se_7]$	(d-HC) _{2D-reg}
6	$(enH_2)(enH)_2[Sn_2Se_6] \cdot 0.66en$	TD, kantenverknüpft
7	$(C_4C_1C_1Im)_{24}[Ge_{24}Sn_{36}Se_{132}]$	Zeoball
8	$(C_4C_1Im)_{24}[Ge_{24}Sn_{36}Se_{132}]$	Zeoball
9	$(C_4C_1Im)_{36}[Ge_{24}Sn_{36}Se_{132}]Cl_{12}$	Zeoball
10	$(C_4C_1C_1Im)_{24}[Ge_{24}Sn_{36}Se_{132}]$	Zeoball
11	$(C_6C_1Im)_{24}[Ge_{24}Sn_{36}Se_{132}]$	Zeoball
12	$(C_6C_1Im)_{24}[Ge_{24}Sn_{36}Se_{132}]$	Zeoball
13	$(C_8C_1Im)_{24}[Ge_{24}Sn_{36}Se_{132}]$	Zeoball
14	$(C_2C_1C_1Im)_{24-x}(C_2C_1Im)_x[Ge_{24}Sn_{36}Se_{132}]$	Zeoball
15	$(C_{10}C_1Im)_{24}[Ge_{24}Sn_{36}Se_{132}]$	Zeoball
16	$(C_{10}C_1Im)_{24}[Ge_{24}Sn_{36}Se_{132}]$	Zeoball
17	$(C_4C_1C_1Im)_2[Sn_3Se_7]$	(d-HC) _c
18	$(C_4C_1C_1Im)_{24-x}[NMe_4]_x[Ge_{24}Sn_{36}Se_{132}]$	Zeoball
19	$(C_4C_1C_1Im)_{24}[Ge_{24}Sn_{36}Se_{132}]$	Zeoball
20	$(C_4C_1C_1Im)_{24-x}[Aux]_x[Ge_{24}Sn_{36}Se_{132}]$	Zeoball
21	$(C_4C_1C_1Im)_7[Cs@Sn_4@(Ge_4Se_{10})_4]$	P2
22	$(C_4C_1C_1Im)_5[Sn_9Se_{20}][BF_4]$	3D
23	$(C_4C_1C_1Im)_{16}[Ge_{5,5}Sn_{28,5}Se_{76}]$	2D
24	$(AC_1Im)_2[Sn_3Se_7]$	(d-HC) _{2D-reg}
25	$(dmmpH)_6[Mn_4Sn_4Se_{13}(Se-Me)_4]$	P1
26	$(C_4C_1Im)_5[Sn_3Se_7]_2Cl$	(d-HC) _{2D-reg}
27	$K_2[Sn_3Se_7]$	(d-HC) _{2D-reg}
28	$(dmmpH)_4[Sn_2Se_6]$	TD, kantenverknüpft
29	$(C_2C_1Im)_2(dmmpH)_2[Sn_6Se_{14}]$	(d-HC) _{2D-reg}
30	$(C_2C_1Im)_4[Ge_4Se_{10}]$	AD

31	$[\text{Co}(\text{en})_3]_2[\text{Co}(\text{en})_2(\text{SCN})_2]_3[\text{Co}(\text{en})(\text{SCN})_4](\text{SCN})_2$	0D
32	$(\text{C}_4\text{C}_1\text{Pyrr})_2[\text{Sn}_3\text{Se}_7]$	(d-HC)_{2D-reg}

8.1.2 Übersicht der literaturbekannten Verbindungen

A	$(\text{C}_4\text{C}_1\text{Im})_4[\text{Sn}_9\text{Se}_{20}]$	3D
B	$(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_4[\text{Sn}_6\text{Se}_{14}]$	(d-HC)_{2D-reg}
C	$(\text{BzC}_1\text{Im})_2[\text{Sn}_3\text{Se}_7]$	(d-HC)_{2D-reg}
D	$(\text{C}_4\text{C}_1\text{Im})_{24}[\text{Ge}_{27,5}\text{Sn}_{32,5}\text{Se}_{132}]$	Zeoball
E	$(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_{24}[\text{Ge}_{24}\text{Sn}_{36}\text{Se}_{132}]$	Zeoball
F	$(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_2[\text{Ge}_{0,83}\text{Sn}_{3,17}\text{Se}_{9,06}]$	2D
G	$(\text{C}_3\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_2[\text{Sn}_3\text{Se}_7]$	(d-HC)_c
H	$[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Sn}_3\text{Se}_7]$	(d-HC)_c
I	$\text{K}_4[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]$	AD
J	$(\text{C}_4\text{C}_1\text{Im})_2[\text{Ge}_4\text{Se}_9]$	1D
K	$(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_2[\text{Ge}_4\text{SnSe}_{10}]$	1D
L	$(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_4[\text{Sn}_6\text{Se}_{14}]$	(d-HC)_{DC}
M	$(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_8[\text{Sn}_{18}\text{Se}_{40}]$	3D
N	$(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_4[\text{Sn}_9\text{Se}_{19}(\text{Se}_2)_{0,9}\text{Se}_{0,1}]$	3D
O	$(\text{C}_5\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_8[\text{Sn}_{17}\text{Se}_{38}]$	3D
P	$(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_4[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{S-Me})_4]$	T3
Q	$[\text{Cs}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{15,5}][\text{Mn}_4\text{Sn}_4\text{Se}_{17}]$	P1
R	$\text{K}_{10}[\text{Zn}_4\text{Sn}_4\text{S}_{17}]$	P1
S	$(\text{C}_2\text{C}_1\text{Im})_5[\text{Sn}_3\text{Se}_7]_2\text{Cl}$	(d-HC)_{2D-reg}
T	$[\text{Na}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{34}][\text{Mn}_4\text{Sn}_4\text{Se}_{17}]$	P1
U	$[\text{K}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{16}(\text{MeOH})_{0,5}][\text{Mn}_4\text{Sn}_4\text{Se}_{17}]$	P1

8.2 Ampullenfotos und Röntgenpulverdiffraktogramme zu Kapitel 3.3

Die durch Ionothermalreaktion erhaltenen Kristalle lassen sich wie bereits erläutert nicht durch gängige Lösungsmittel von den Nebenprodukten und der IL befreien. Ein Abtrennen von den pulvrigen Nebenprodukten ist nur durch manuelles Abtrennen der Kristalle möglich und auch dann enthalten diese Kristalle auf der Oberfläche noch Öl oder Reste der IL. Messungen am Philipps/Panalytical X'Pert Pro PW 3040/60 können nur in Reflexion durchgeführt werden, wofür eine relativ große Probenmenge benötigt wird. Außerdem wurden die Pulver durch Scotchtape™ vor der Atmosphäre geschützt, dass einen großen Untergrund im Röntgenpulverdiffraktogramm erzeugt. Die Signale selbst besitzen dann nur noch eine äußerst geringe Intensität. Dies ist exemplarisch in Abbildung A1 gezeigt. Auf Grund dessen wurde auf die Untersuchung weiterer Proben an diesem Gerät verzichtet und viele der gerade zu Beginn der Promotion erhaltenen Proben nicht weiter charakterisiert.

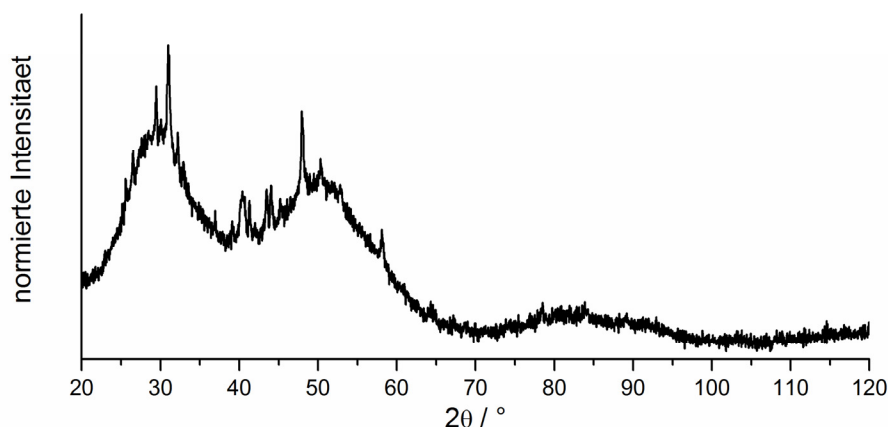


Abbildung A1. Exemplarisches Röntgenpulverdiffraktogramm einer ionothermal dargestellten Probe unter Scotchtape™, aufgenommen mit dem X'Pert-Pulverdiffraktometer.

Eine Verbesserung brachte die Anschaffung des Gerätes STOE STADI MP, an der die Messung im Transmissionsmodus möglich ist. Viele der im Rahmen von Kapitel 3.3 erhaltenen Proben wurden an diesem Gerät näher untersucht. Dazu wurden Proben der Reaktionsmischung entnommen, mittels eines Achatmörser homogenisiert und anschließend zwischen zwei Scotchtape™-Filmen vor der Umgebungsluft geschützt. Es handelte sich also bei allen durchgeführten

Messungen nicht um reine Proben, sondern Mischungen, die neben der auch mittels Einkristallstrukturanalyse bestimmten kristallinen Hauptverbindung auch die IL und Nebenprodukte enthalten. Im Folgenden sind Fotos der Ampullen und die Röntgenpulverdiffraktogramme gezeigt, die zuordenbare Signale enthielten. War die Menge an kristallinem Produkt zu gering, überwog auch in dieser Messgeometrie der Untergrund erzeugt durch das Scotchtape™ und amorphe Nebenprodukte. Deshalb sind nicht für alle Proben Röntgenpulverdiffraktogramme gezeigt. Die ionothermal erhaltenen Verbindungen unterscheiden sich vor allem im Kleinwinkelbereich (2θ bis 20°). Dieser Ausschnitt ist jeweils auf der linken Seite gezeigt. Teilweise konnte, wie bereits in Kapitel 3.3 erläutert, mittels Einkristallstrukturanalyse das Vorliegen zweier verschiedener Verbindungen nebeneinander nachgewiesen werden. Die Röntgenpulverdiffraktogramme zeigen oft nur geringe Unterschiede, was gerade beim Vorliegen von Mischungen eine eindeutige Zuordnung erschwerte. Dort sind die Diffraktogramme verschiedener mögliche Literaturverbindungen gezeigt. Jeweils auf der rechten Seite sieht man den Messbereich bis 50° . Dies erlaubte die Spezifizierung der enthaltenen Nebenprodukte. Dabei handelte es sich oftmals um Kaliumchlorid. Teilweise sind zusätzliche Fremdreflexe zu erkennen. Eine Zuordnung dieser war, sofern nicht anders angegeben, nicht möglich. Dabei wurden mögliche Nebenprodukte wie $K[BF_4]$, die eingesetzten Edukte sowie die binären Chalkogenide ausgeschlossen. Auf das Durchführen einer RIETVELD-Verfeinerung wurde auf Grund einer damit verbundenen massiven Verlängerung der Messzeit, um eine ausreichende Qualität der Daten zu erreichen, verzichtet. Im Anschluss sind Fotos der übrigen im Rahmen von Kapitel 3.3 erhaltenen Reaktionsmischungen nach der Ionothermalreaktion gezeigt.

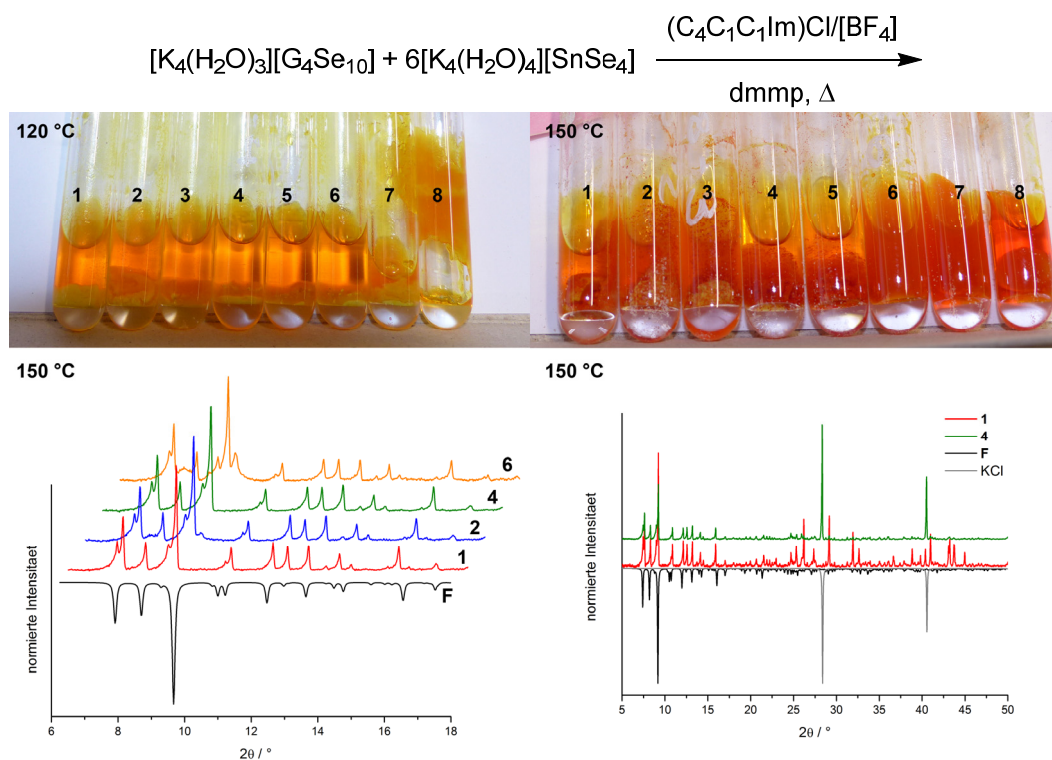


Abbildung A2. Fotos der Ampullen nach der Ionothermalreaktion der Umsetzung von $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]$ mit $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_4][\text{SnSe}_4]$ (oben) und Röntgenpulverdiffraktogramme der Proben bei 150 °C im Vergleich zu Literaturdaten (unten).

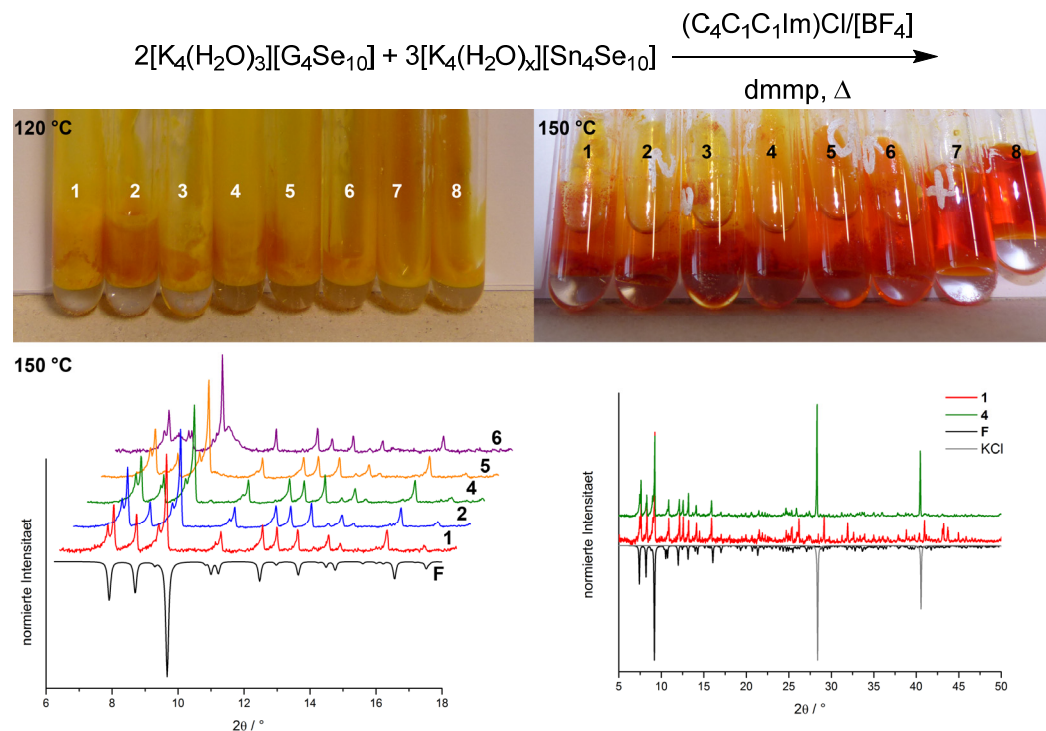


Abbildung A3. Fotos der Ampullen nach der Ionothermalreaktion der Umsetzung von $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]$ mit $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_x][\text{Sn}_4\text{Se}_{10}]$ (oben) und Röntgenpulverdiffraktogramme der Proben bei 150 °C im Vergleich zu Literaturdaten (unten).

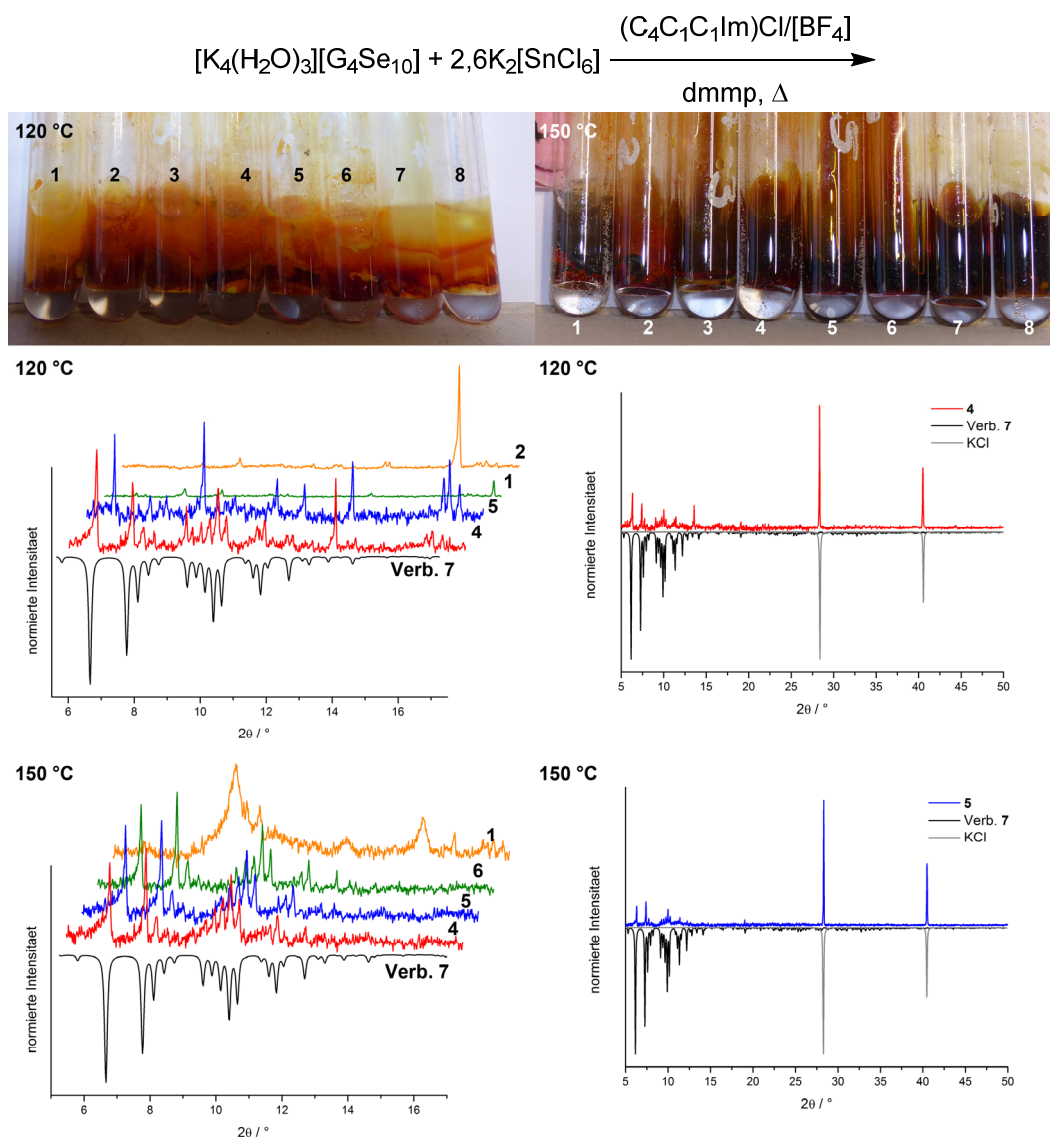


Abbildung A4. Fotos der Ampullen nach der Ionothermalreaktion der Umsetzung von $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]$ mit $\text{K}_2[\text{SnCl}_6]$ (oben) und Röntgenpulverdiffraktogramme der Proben bei 120 °C (Mitte) und 150 °C (unten) im Vergleich zu Literaturdaten (unten).

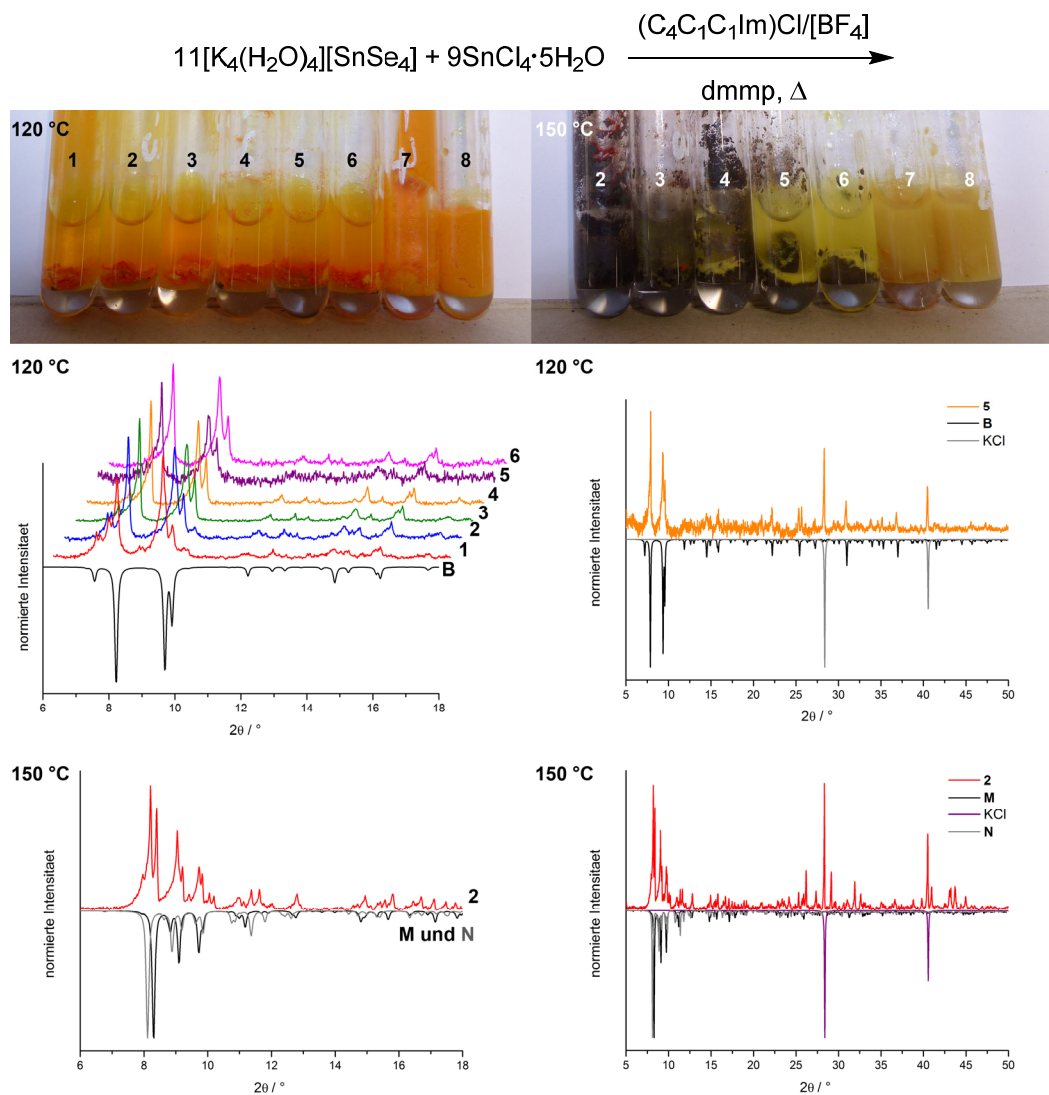


Abbildung A5. Fotos der Ampullen nach der Ionothermalreaktion der Umsetzung von $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_4][\text{SnSe}_4]$ mit $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (oben) und Röntgenpulverdiffraktogramme der Proben bei 120 °C (Mitte) und 150 °C (unten) im Vergleich zu Literaturdaten (unten).

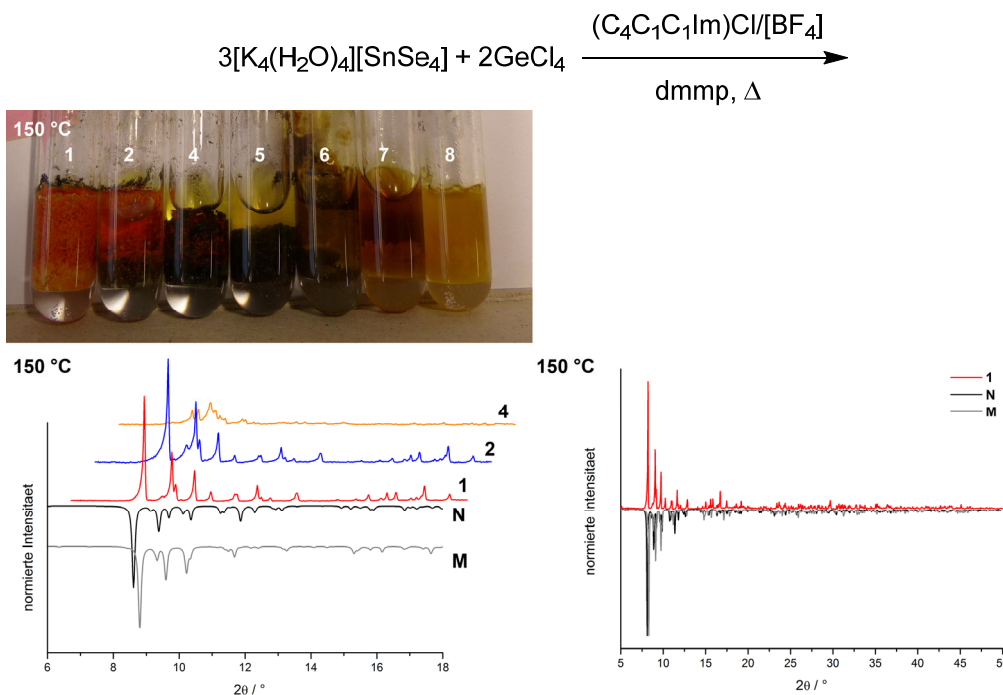


Abbildung A6. Fotos der Ampullen nach der Ionothermalreaktion der Umsetzung von $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_4][\text{SnSe}_4]$ mit GeCl_4 (oben) und Röntgenpulverdiffraktogramme der Proben bei 150°C (unten) im Vergleich zu Literaturdaten (unten).

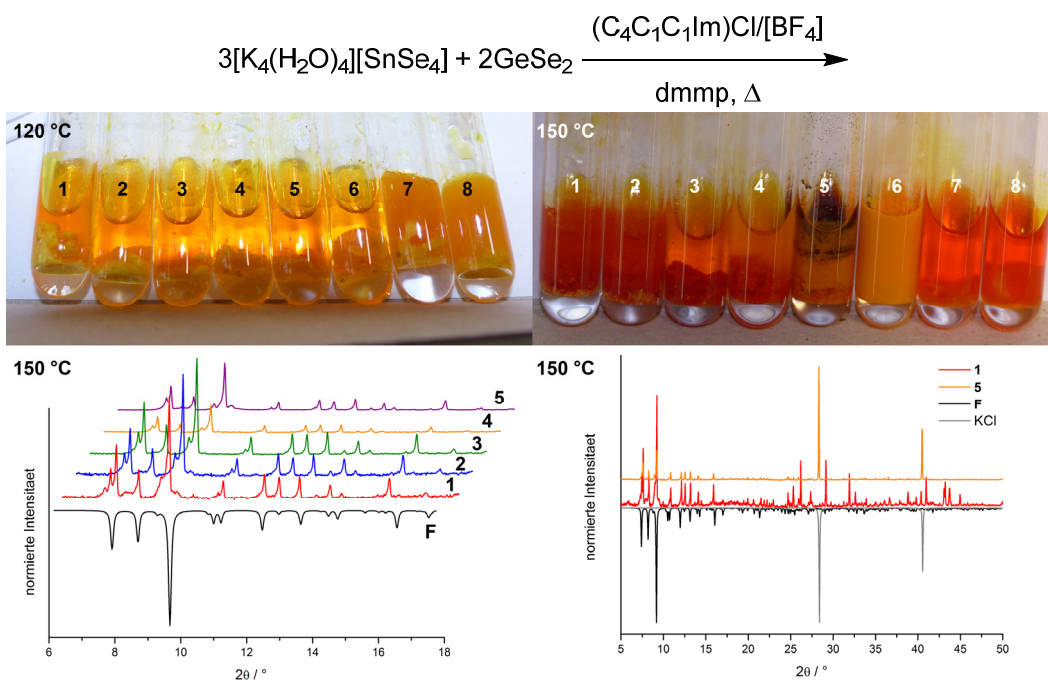


Abbildung A7. Fotos der Ampullen nach der Ionothermalreaktion der Umsetzung von $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_4][\text{SnSe}_4]$ mit GeSe_2 (oben) und Röntgenpulverdiffraktogramme der Proben bei 150°C (unten) im Vergleich zu Literaturdaten (unten).

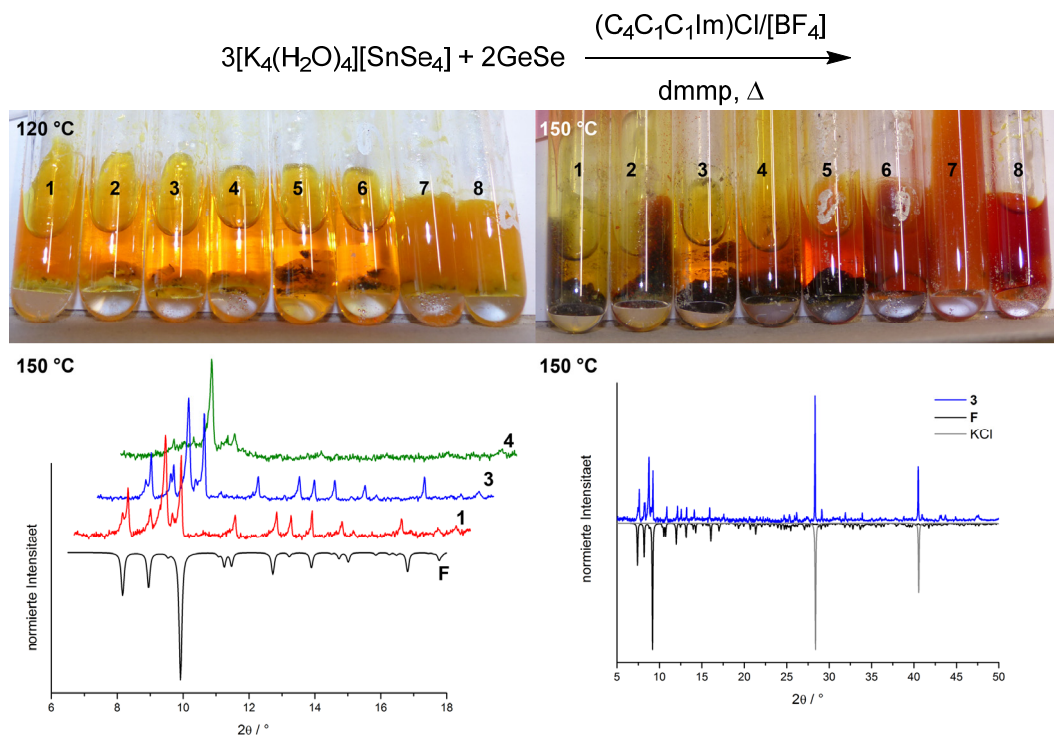


Abbildung A8. Fotos der Ampullen nach der Ionothermalreaktion der Umsetzung von $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_4][\text{SnSe}_4]$ mit GeSe (oben) und Röntgenpulverdiffraktogramme der Proben bei 150 °C (unten) im Vergleich zu Literaturdaten.

Desweiteren wurden die bei der Synthese von Verbindung **7** entstehenden Nebenprodukte mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Das gelbe Pulver erwies sich als röntgenografisch amorph. Das schwarze Pulver konnte als Zinn(IV)selenid identifiziert werden (vergleiche Abbildung A9).

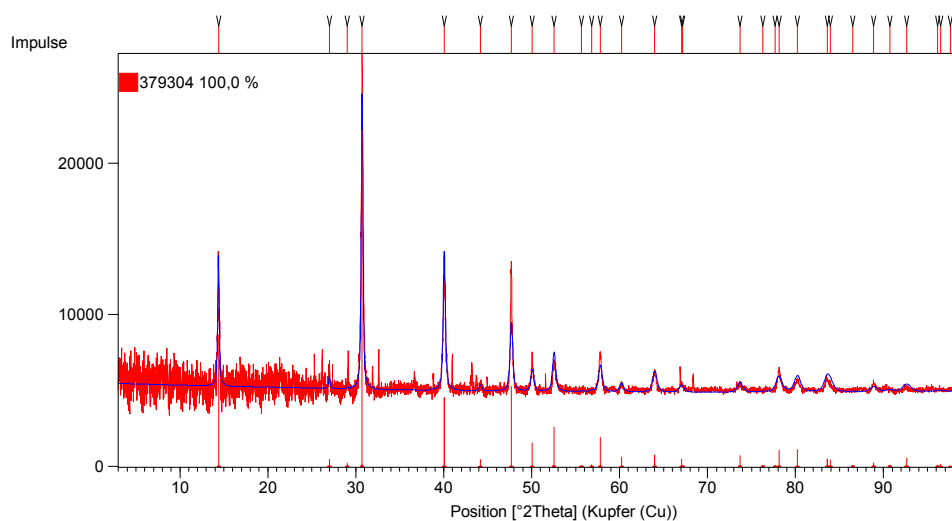


Abbildung A9. Röntgenpulverdiffraktogramm des bei der Synthese von **7** entstehenden schwarzen Nebenproduktes mit RIETVELD-Verfeinerung gegen Zinn(IV)selenid.



Abbildung A10. Aussehen der Ampullen nach der Ionothermalreaktion. Reaktanden sowie Reaktionstemperatur sind im Bild angegeben.

8.3 Tabellen

Tabelle A1. Bindungslängen (in Å) und –winkel (in °) innerhalb des Anionengerüsts in den Zeoball-Salzen **7-16**, **18**, **20**, **D** und **E**.

	Ge–Se / Å	Sn–Se / Å	Se–Ge–Se / °	Se–Sn–Se / °
7	2,302(0) – 2,493(0)	2,358(0) – 3,264(1)	92,6(1) – 114,9(1)	70,4(1) – 130,9(1)
8	2,283(5) – 2,372(3)	2,367(4) – 3,405(5)	102,9(2) – 114,5(1)	69,9(1) – 129,9(2)
9	2,291(4) – 2,379(6)	2,431(7) – 3,199(5)	103,6(2) – 115,2(2)	76,7(2) – 132,0(2)
10	2,283(1) – 2,387(9)	2,453(8) – 3,254(8)	102,1(4) – 115,3(4)	73,7(2) – 130,8(2)
11	2,264 (1) – 2,393(9)	2,344(1) – 3,329(9)	102,8(3) – 114,5(4)	72,4(3) – 130,1(4)
12	2,279(4) – 2,370(3)	2,384(4) – 3,364(5)	102,7(1) – 114,2(1)	70,1(9) – 131,9(9)
13	2,262(1) – 2,389(6)	2,369(7) – 3,260(6)	103,5(3) – 113,9(4)	72,6(2) – 127,5(2)
14	2,239(1) – 2,369(1)	2,387(2) – 3,367(1)	103,4(3) – 113,7(6)	73,5(3) – 135,5(5)
15	2,296(2) – 2,445(2)	2,397(1) – 3,282(9)	103,1(7) – 115,6(7)	74,2(4) – 128,8(3)
16	2,292(5) – 2,371(6)	2,471(4) – 3,233(5)	102,3(2) – 114,5(2)	73,1(1) – 134,8(1)
18	2,296(2) – 2,377(2)	2,422 (1) – 3,192(2)	102,8(7) – 114,4(6)	76,1(4) – 127,5(5)
20	2,245(1) – 2,401(7)	2,358 (1) – 3,268(1)	102,7(3) – 115,2(3)	75,9(1) – 127,9(2)
D[†]	2,289(1) – 2,378(2)	2,495(1) – 2,900(1)	102,7(5) – 114,3(6)	83,0(4) – 131,4(4)
E	2,297(1) – 2,397(1)	2,460(0) – 3,251(1)	101,2(2) – 116,6(2)	71,1(1) – 133,7(2)

[†] Die Ge- und Sn-Atome, die auf einer Position fehlgeordnet sind, wurden in dieser Betrachtung unberücksichtigt gelassen. Die Werte für die Bindungslängen dieser Atome betragen 2,3891(1) – 3,4038(1) Å und für die -winkel 70,1(3) – 125,8(6)°.

Tabelle A2. Mittels SQUEEZE ermittelte Hohlräume in den Verbindungen **7-16**, **18**, **20**, sowie in den literaturbekannten Verbindungen **D** und **E** (2. Spalte) und Vergleich des daraus für ein Kation zur Verfügung stehenden Volumens (3. Spalte) mit dem berechneten Volumen^[143] dieser Kationen (4. Spalte).

Verbindung (Z)	Hohlraum / Å³	Hohlraum/(24Z) / Å³	V((Kat)⁺) / Å³	(Kat)⁺
7 (4)	36 739,6	382	229	(C ₄ C ₁ Im) ⁺
8 (1)	9 135,8	381	196	(C ₄ C ₁ Im) ⁺
9 (6)	79 747,8	369 [‡]	196	(C ₄ C ₁ Im) ⁺
10 (2)	17 148,4	357	229	(C ₄ C ₁ Im) ⁺
11 (3)	21 129,9	293	242	(C ₆ C ₁ Im) ⁺
12 (1)	7 483,4	312	242	(C ₆ C ₁ Im) ⁺
13 (6)	64 329,1	447	288	(C ₈ C ₁ Im) ⁺
14 (3)	18 243,5	253	156	(C ₂ C ₁ Im) ⁺
15 (3)	35 144,8	488		(C ₁₀ C ₁ Im) ⁺
16 (1)	11 954,0	498		(C ₁₀ C ₁ Im) ⁺
18 (32)	228 791,4	298	229	(C ₄ C ₁ Im) ⁺
19 (2)	16 530,5	344	229	(C ₄ C ₁ Im) ⁺
20 (2)	18 160,4	378	229	(C ₄ C ₁ Im) ⁺
D (1)	7 522	313	196	(C ₄ C ₁ Im) ⁺
E (4)	28 971	302	229	(C ₄ C ₁ Im) ⁺

[‡] Pro asymmetrischer Einheit kristallisieren zusätzlich zwei (C₄C₁Im)Cl Moleküle, weshalb pro Anion 36 und nicht 24 Kationen vorliegen.

Tabelle A3. Abstände der Schwerpunkte der Clusteranionen mit den sich ergebenden Polyedern der Anionpackung in **7–16**, **18–20**, **D** und **E**. OC-6: Oktaeder; TAPR-6: trigonales Antiprisma; QU-8: Quader; HBPY-8: hexagonale Bipyramide; OCT-8: zweifach überkapptes Oktaeder; CO-12: Kuboktaeder; RD-14: Rhombendodekaeder (Benennung in Anlehnung an Koordinationspolyeder).

Verbin- dung	Abstand der Clusterschwerpunkte / Å			
	1. Koordinationssphäre		2. Koordinationssphäre	
7	27,53	(CO-12)	38,93	(OC-6)
8	24,27 – 33,05	(RD-14)	-	
9	26,51	(OC-6)	36,83 – 38,15	(CO-12)
10	25,54 – 28,58	(CO-12)	36,84 – 39,77	(OC-6)
11	24,12; 28,12	(CO-12)	37,05	(OC-6)
			39,20	(TAPR-6)
12	24,24 – 33,87	(RD-14)	-	
13	28,15; 28,28	(CO-12)	39,91	(OC-6)
14	24,94; 25,79	(CO-12)	35,86	(OC-6)
15	28,64 – 28,87	(CO-12)	40,67	(OC-6)
16	25,69 – 28,16	(HBPY-8)	35,77 – 39,40	(QU-8)
18	25,96	(CO-12)	36,72	(OC-6)
19	25,51 – 28,45	(CO-12)	37,27 – 39,65	(OC-6)
20	25,77 – 27,71	(CO-12)	37,28 – 41,01	(OC-6)
D	24,32 – 28,33	(CO-12)	33,56 – 40,01	(OCT-8)
E	25,83 – 26,78	(CO-12)	36,29 – 37,28	(OC-6)

Tabelle A4. Übersicht über die kürzesten Abstände zwischen zwei Clustern $d_{\text{Se-Se}}$ der Verbindungen **7–16**, **18–20**, sowie der literaturbekannten Verbindungen **D** und **E**.

Verbindung	7	8	9	10	11
$d_{\text{Se-Se}} / \text{Å}$	6,423(1)	3,713(4)	3,902(5)	3,499(6)	3,620(1)

Verbindung	12	13	14	15	16
$d_{\text{Se-Se}} / \text{Å}$	3,620(4)	3,956(1)	3,948(1)	4,428(2)	4,003(6)

Verbindung	18	19	20	D	E
$d_{\text{Se-Se}} / \text{Å}$	3,929(2)	3,632(2)	3,952(8)	3,653(4)	3,391(8)

Tabelle A5. Vergleich der Bindungslängen und -winkel in **25** und **Q**.

	25	Q
Sn–Se_{term} / Å	2,556(4) – 2,557(2)	2,497(2) – 2,508(2)
Sn–(μ-Se) / Å	2,495(2) – 2,511(1)	2,516(2) – 2,540(2)
Mn–(μ_4-Se) / Å	2,525(1) – 2,535(3)	2,514(3) – 2,525(3)
Mn–(μ-Se) / Å	2,535(1) – 2,563(2)	2,543(3) – 2,573(3)
Se–C / Å	1,908(1) – 1,927(2)	–
Se–Sn–Se / °	93,0(1) – 116,9(5)	103,9(8) – 114,5(8)
Se–Mn–Se / °	107,0(7) – 111,9(6)	106,5(1) – 113,4(1)
Mn–Se–Mn / °	109,2(4) – 109,8(5)	108,2(1) – 111,2(1)
Mn–Se–Sn / °	99,8(5) – 103,5(5)	102,2(9) – 106,9(1)
Sn–Se–C / °	99,6(7) – 100,9(1)	–

8.4 Lebenslauf

Name: Silke Santner

Geburtsdatum: 21. Oktober 1987

Geburtsort: Offenbach am Main

Familienstand: ledig

Ausbildung:

2013–2017: Promotion bei *Prof. Dr. Stefanie Dehnen* (Fachbereich Chemie, *Philipps-Universität, Marburg*),
Reaktionsverhalten von Chalkogenidometallaten in ionischen Flüssigkeiten

2010–2013: Chemiestudium, M. Sc. (*Philipps-Universität, Marburg*),
Abschlussarbeit bei *Prof. Dr. Stefanie Dehnen*,
Reaktionsverhalten von Chalkogenidometallen in protischen Lösungsmittel und ionischen Flüssigkeiten

2011–2012: Auslandssemester an der *Universität Stockholm*

2007–2010: Chemiestudium, B. Sc. (*Philipps-Universität, Marburg*),
Abschlussarbeit bei *Prof. Dr. Bernd Harbrecht*
Herstellung kohleartiger Nanokugeln aus Zuckerlösung als Schablonen für Metalloxid-Hohlkugeln

2007: Abitur

8.5 Liste der Publikationen

- [6] *Exploring the Chemical Reaction Space at the Formation of Chalcogenidometalate Superspheres in Ionic Liquids*
S. Santner, S. Yogendra, J. J. Weigand, S. Dehnen, *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 1999–2004 (Frontispiece).
- [5] *Crystalline Chalcogenido Metalates – Synthetic Approaches for Materials Synthesis and Transformation*
G. Thiele, S. Santner, S. Dehnen, *Z. Kristallogr.* **2017**, 232, 47–54.
- [4] *Synthesis of Crystalline Chalcogenides in Ionic Liquids*
S. Santner, J. Heine, S. Dehnen, *Angew. Chem.* **2016**, 128, 886–904.
Angew. Chem. Int. Ed. **2016**, 54, 876–893.
- [3] *[M₄Sn₄Se₁₇]¹⁰⁻ Cluster Anions (M = Mn, Zn, Cd) in a Cs⁺ Environment and as Ternary Precursors for Ionothermal Treatment*
S. Santner, S. Dehnen, *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 1188–1190.
- [2] *Solvothermal and ionothermal syntheses and structures of amine- and/or (poly-)chalcogenide coordinated metal complexes*
G. Thiele, S. Santner, C. Donsbach, M. Assmann, M. Müller, S. Dehnen, *Z. Kristallogr.* **2014**, 229, 489–495 (Front Cover).
- [1] *Synthesis of Complex Polymeric Telluridoindates from KInTe₂*
J. Heine, S. Santner, S. Dehnen, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 4424–4430.

8.6 Liste der Präsentationen

Vorträge

- [4] *Casino Ionothermal: Adjusting the Right Parameters in Chalcogenidometalate Synthesis*, S. Santner, SPP 1708 Zwischenberichtskolloquium, Dresden, **2015**.
- [3] *Keep the Zeoball Rolling or Mixing Ionic Liquids - One More Parameter to Vary*, S. Santner, Wissenschaftliches Kolloquium von Arbeitsgruppen für anorganische Chemie, Hirschegg, Österreich, **2015**.

- [2] *Ionothermal Approach towards Single-Crystalline Chalcogenidometallates*, S. Santner, Wissenschaftliches Kolloquium von Arbeitsgruppen für anorganische Chemie, Hirschegg, Österreich, **2013**.
- [1] *Ionothermal Approach towards Single-Crystalline Chalcogenidometallates* (Flash Talk), S. Santner, Y. Lin, D. Xie, S. Dehnen, 14th International Conference on the Coordination and Organometallic Chemistry of Germanium, Tin and Lead (GTL), Baddeck, Nova Scotia, Kanada, **2013**.

Poster

- [8] *Adjusting the Parameters for the Formation of Inorganic Superspheres in Ionic Liquids*, S. Santner, S. Dehnen, International Conference in Ionic Liquids, Potsdam, **2016** und Wöhlertagung, Berlin, **2016**.
- [7] *Exploring the Chemical Reaction Space at the Formation of Inorganic Superspheres in Ionic Liquids*, S. Santner, S. Dehnen, Symposium "Material Synthesis in Ionic Liquids and Interfacial Processes", Goslar, **2016**.
- [6] *Keep the Zeoball Rolling*, S. Santner, S. Dehnen, IRIS14, Regensburg, **2015**.
- [5] *Phase Formation and Phase Transformation of Chalcogenidometallates in Ionic Liquids*, S. Santner, I. Nußbruch, S. Dehnen, SPP 1415, Bad Sooden-Allendorf, **2015**.
- [4] *Towards Single Crystalline Chalcogenidometallates in Ionic Liquids*, S. Santner, C. Donsbach, I. Nußbruch, S. Dehnen, SPP 1708, Rostock, **2015**.
- [3] *Towards Single Crystalline Chalcogenidometallates in Ionic Liquids*, S. Santner, I. Nußbruch, S. Dehnen, Wöhlertagung, Saarbrücken, **2014**.
- [2] *Ionothermal Approach towards Single-Crystalline Chalcogenidometallates*; S. Santner, Y. Lin, D. Xie, S. Dehnen, 14th International Conference on the Coordination and Organometallic Chemistry of Germanium, Tin and Lead (GTL), Baddeck, Nova Scotia, Kanada, **2013**.
- [1] *Phase Formation and Phase Transformation of Chalcogenidometallates in Ionic Liquids*; S. Santner, G. Thiele, Y. Lin, D. Xie, S. Dehnen, SPP 1415, Eisenach, **2013**.

9. Literaturverzeichnis

- [1] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [2] W. Löwenstein, *Am. Mineral.* **1954**, 39, 92–96.
- [3] W. S. Sheldrick, M. Wachhold, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 206–224.
- [4] J. Zhou, J. Dai, G.-Q. Bian, C.-Y. Li, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 1221–1247.
- [5] X. Bu, N. Zheng, P. Feng, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 3356–3362.
- [6] N. Zheng, X. Bu, P. Feng, *Nature* **2003**, 426, 428–432.
- [7] P. Feng, X. Bu, N. Zheng, *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 293–303.
- [8] N. Zheng, X. Bu, H. Vu, P. Feng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5299–5303.
- [9] N. Zheng, X. Bu, B. Wang, P. Feng, *Science* **2002**, 298, 2366–2369.
- [10] N. Zheng, X. Bu, P. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1138–1139.
- [11] Z. Zhang, J. Zhang, T. Wu, X. Bu, P. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 15238–15239.
- [12] F. E. Osterloh, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 35–54.
- [13] M. A. Green, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **2007**, 18, 15–19.
- [14] H. Katagiri, *Thin Solid Films* **2005**, 480–481, 426–432.
- [15] H. Li, A. Laine, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **1999**, 283, 1145–1147.
- [16] H. Li, M. Eddaoudi, A. Laine, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 6096–6097.
- [17] M. J. Manos, R. G. Iyer, E. Quarez, J. H. Liao, M. G. Kanatzidis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 3552–3555.
- [18] N. Ding, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **2007**, 19, 3867–3869.
- [19] M. J. Manos, K. Chrissafis, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 8875–8883.
- [20] F. A. Cotton, *Acc. Chem. Res.* **1969**, 2, 240–247.
- [21] A. Haas, H.-J. Kutsch, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 1045–1048.
- [22] M. Weidenbruch, J. Schlaefke, A. Schäfer, K. Peters, H. G. von Schnering, H. Marsmann, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1938–1939.

- [23] K. Wraage, T. Pape, R. Herbst-Irmer, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, H. W. Roesky, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1999, 869–872.
- [24] P. Vaqueiro, M. L. Romero, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 9630–9631.
- [25] X. Bu, N. Zheng, Y. Li, P. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 12646–12647.
- [26] W.-W. Xiong, J.-R. Li, B. Hu, B. Tan, R.-F. Li, X.-Y. Huang, *Chem. Sci.* **2012**, 3, 1200–1204.
- [27] T. Wu, X. Bu, P. Liao, Le Wang, S.-T. Zheng, R. Ma, P. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 3619–3622.
- [28] S. Dehnen, C. Zimmermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 2463–2469.
- [29] M. Melullis, S. Dehnen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 2159–2167.
- [30] S. Dehnen, M. Melullis, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 1259–1280.
- [31] X. Liu, F. Hu, J. Zhou, L. An, D. Liang, J. Lin, *CrystEngComm* **2012**, 14, 3464–3468.
- [32] J. C. Jumas, J. Olivier-Fourcade, F. Vermot-Gaud-Daniel, M. Ribes, E. Philippot, M. Maurin, *Rev. Chim. Miner.* **1974**, 11, 13–26.
- [33] B. Eisenmann, J. Hansa, H. Schaefer, 23, 1986, 8–13.
- [34] B. Eisenmann, J. Hansa, *Z. Kristallogr.* **1993**, 203, 303–304.
- [35] G. S. H. Lee, D. C. Craig, I. Ma, M. L. Scudder, T. D. Bailey, I. G. Dance, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 4863–4864.
- [36] J.-R. Li, W.-W. Xiong, Z.-L. Xie, C.-F. Du, G.-D. Zou, X.-Y. Huang, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 181–183.
- [37] A. Loose, *Solvatothermale Darstellung und Strukturchemie (poröser) Selenidogermanate (IV) und -stannate (IV)*. Zugl.: Bochum, Univ., Diss., Utz Wiss, München, **1998**.
- [38] J. Zhou, G.-Q. Bian, J. Dai, Y. Zhang, A.-B. Tang, Q.-Y. Zhu, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 1541–1543.
- [39] W. S. Sheldrick, B. Schaaf, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1041–1045.
- [40] W. S. Sheldrick, H. G. Braunbeck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1300–1306.
- [41] H. Ahari, C. L. Bowes, T. Jiang, A. Lough, G. A. Ozin, R. L. Bedard, S. Petrov, D. Young, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 375–378.
- [42] W. S. Sheldrick, H. G. Braunbeck, *Z. Naturforsch. B* **1990**, 1643–1646.

- [43] J. B. Parise, Y. Ko, J. Rijssenbeek, D. M. Nellis, K. Tan, S. Koch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 527.
- [44] T. Jiang, A. Lough, G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 42–46.
- [45] G.-H. Xu, C. Wang, P. Guo, *Acta Crystallogr. C* **2009**, 65, m171–m173.
- [46] C.-F. Du, J.-R. Li, M.-L. Feng, G.-D. Zou, N.-N. Shen, X.-Y. Huang, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 7364–7372.
- [47] S. Santner, J. Heine, S. Dehnen, *Angew. Chem.* **2016**, 128, 886–904.
- [48] G. Thiele, S. Santner, S. Dehnen, *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* **2017**, 232, 47–54.
- [49] K. O. Klepp, *Z. Naturforsch. B* **1992**, 47, 197–200.
- [50] M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **1990**, 2, 353–363.
- [51] W. S. Sheldrick, M. Wachhold, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 176, 211–322.
- [52] M. G. Kanatzidis, A. C. Sutorik, *Prog. Inorg. Chem.* **1995**, 43, 151–265.
- [53] O. Palchik, R. G. Iyer, C. G. Canlas, D. P. Weliky, M. G. Kanatzidis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 2237–2247.
- [54] O. Palchik, R. G. Iyer, J. H. Liao, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 5052–5054.
- [55] N. Ding, D.-Y. Chung, M. G. Kanatzidis, *Chem. Commun.* **2004**, 1170–1171.
- [56] O. Palchik, G. M. Marking, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 4151–4153.
- [57] G. A. Marking, M. Evain, V. Petricek, M. G. Kanatzidis, *J. Solid State Chem.* **1998**, 141, 17–28.
- [58] S. Johnsen, S. C. Peter, S. L. Nguyen, J.-H. Song, H. Jin, A. J. Freeman, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **2011**, 23, 4375–4383.
- [59] W. S. Sheldrick, B. Schaaf, *Z. Naturforsch. B* **1994**, 49, 655–659.
- [60] W. S. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B* **1988**, 43, 249–252.
- [61] T. Wu, X. Wang, X. Bu, X. Zhao, Le Wang, P. Feng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 7204–7207.
- [62] C. Zimmermann, C. E. Anson, F. Weigend, R. Clerac, S. Dehnen, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 5686–5695.
- [63] E. Ruzin, E. Zent, E. Matern, W. Massa, S. Dehnen, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 5230–5244.

- [64] E. Ruzin, S. Jakobi, S. Dehnen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 995–1001.
- [65] E. Ruzin, C. Zimmermann, P. Hillebrecht, S. Dehnen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 820–829.
- [66] M. K. Brandmayer, R. Clerac, F. Weigend, S. Dehnen, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 5147–5157.
- [67] S. Dehnen, M. K. Brandmayer, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 6618–6619.
- [68] C. Zimmermann, M. Melullis, S. Dehnen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 4269–4272.
- [69] N. Herron, J. C. Calabrese, W. E. Farneth, Y. Wang, *Science* **1993**, 259, 1426–1428.
- [70] T. Vossmeier, G. Reck, B. Schulz, L. Katsikas, H. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12881–12882.
- [71] E. R. Cooper, C. D. Andrews, P. S. Wheatley, P. B. Webb, P. Wormald, R. E. Morris, *Nature* **2004**, 430, 1012–1016.
- [72] W.-W. Xiong, Q. Zhang, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2015**, 54, 11616–11623.
- [73] W.-W. Xiong, E. U. Athresh, Y. T. Ng, J. Ding, T. Wu, Q. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 1256–1259.
- [74] J. Gao, Q. Tay, P.-Z. Li, W.-W. Xiong, Y. Zhao, Z. Chen, Q. Zhang, *Chem. Asian. J.* **2014**, 9, 131–134.
- [75] P. Wasserscheid, T. Welton (Eds.) *Ionic liquids in synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [76] R. Giernoth, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2010**, 49, 2834–2839.
- [77] Z. Ma, J. Yu, S. Dai, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 261–285.
- [78] P. Walden, *Izv. Imp. Akad. Nauk.* **1914**, 405–422.
- [79] E. F. Aust, *Nachr. Chem.* **2009**, 156, 529–530.
- [80] S. Werner, M. Haumann, P. Wasserscheid, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* **2010**, 1, 203–230.
- [81] L. F. Vega, O. Vilaseca, F. Llorell, J. S. Andreu, *Fluid Phase Equilib.* **2010**, 294, 15–30.
- [82] Z.-B. Zhou, H. Matsumoto, K. Tatsumi, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 2196–2212.

- [83] I. Krossing, J. M. Slattery, C. Daguenet, P. J. Dyson, A. Oleinikova, H. Weingartner, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13427–13434.
- [84] S. Zahn, F. Uhlig, J. Thar, C. Spickermann, B. Kirchner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3639–3641.
- [85] P. Hapiot, C. Lagrost, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2238–2264.
- [86] K. Ueno, H. Tokuda, M. Watanabe, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 1649–1658.
- [87] S. Aparicio, M. Atilhan, F. Karadas, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 9580–9595.
- [88] P. M. Dean, J. M. Pringle, D. R. MacFarlane, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 9144–9153.
- [89] R. E. Morris, *Chem. Commun.* **2009**, 2990–2998.
- [90] M. F. Groh, A. Wolff, M. A. Grasser, M. Ruck, *Int. J. Mol. Sci.* **2016**, *17*, 1452.
- [91] Q. Zhang, I. Chung, J. I. Jang, J. B. Ketterson, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9896–9897.
- [92] E. Ahmed, A. Isaeva, A. Fiedler, M. Haft, M. Ruck, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6847–6852.
- [93] E. Ahmed, J. Breternitz, M. F. Groh, A. Isaeva, M. Ruck, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 3037–3042.
- [94] M. F. Groh, J. Breternitz, E. Ahmed, A. Isaeva, A. Efimova, P. Schmidt, M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, *641*, 388–393.
- [95] K. Biswas, I. Chung, J.-H. Song, C. D. Malliakas, A. J. Freeman, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 5657–5659.
- [96] J. A. Cody, K. B. Finch, G. J. 3. Reynders, G. C. B. Alexander, H. G. Lim, C. Nather, W. Bensch, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 13357–13362.
- [97] Y. Lin, W. Massa, S. Dehnen, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4497–4500.
- [98] J.-R. Li, Z.-L. Xie, X.-W. He, L.-H. Li, X.-Y. Huang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11395–11399.
- [99] Y. Lin, S. Dehnen, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 7913–7915.
- [100] Y. Lin, W. Massa, S. Dehnen, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 13427–13434.
- [101] S. Santner, S. Dehnen, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 1188–1190.
- [102] G.-M. Wang, J.-Q. Jiao, X. Zhang, X.-M. Zhao, X. Yin, Z.-H. Wang, Y.-X. Wang, J.-H. Lin, *Inorg. Chem. Commun.* **2014**, *39*, 94–98.

- [103] J. P. Hallett, T. Welton, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3508–3576.
- [104] W. L. F. Armarego, D. D. Perrin, *Purification of laboratory chemicals*, Butterworth-Heinemann, Oxford, **2002**.
- [105] K. R. Seddon, A. Stark, M.-J. Torres, *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 2275–2287.
- [106] J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker, R. D. Rogers, *Green Chem.* **2001**, *3*, 156–164.
- [107] P. A. Suarez, J. E. Dullius, S. Einloft, R. F. de Souza, J. Dupont, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *255*, 207–209.
- [108] P. J. Dyson, D. J. Ellis, T. Welton, D. G. Parker, *Chem. Commun.* **1999**, 25–26.
- [109] D. E. Kaufmann, M. Nouroozian, H. Henze, *Synlett.* **1996**, *1996*, 1091–1092.
- [110] Y. Lin, D. Xie, W. Massa, L. Mayrhofer, S. Lippert, B. Ewers, A. Chernikov, M. Koch, S. Dehnen, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 8806–8813.
- [111] Z. Wang, C.-F. Du, C.-C. Cheng, N.-N. Shen, J.-R. Li, X.-Y. Huang, *Inorg. Chem. Commun.* **2016**, *74*, 58–61.
- [112] T. Jiang, G. A. Ozin, R. L. Bedard, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 860–865.
- [113] S. Lu, Y. Ke, J. Li, S. Zhou, X. Wu, W. Du, *Struct. Chem.* **2003**, *14*, 637–642.
- [114] Q. Dai, Y. Song, D. Li, H. Chen, S. Kan, B. Zou, Y. Wang, Y. Deng, Y. Hou, S. Yu et al., *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *439*, 65–68.
- [115] J. Voigt, F. Spiegelberg, M. Senoner, *Phys. Stat. Sol. (b)* **1979**, *91*, 189–199.
- [116] S. Santner, *Masterarbeit*, Philipps-Universität, Marburg, **2012**.
- [117] A. Puls, C. Näther, W. Bensch, *Acta Crystallogr E Struct Rep Online* **2005**, *61*, m868-m870.
- [118] C. Donsbach, S. Dehnen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, 14–19.
- [119] E. R. Franke, H. Schäfer, *Z. Naturforsch. B* **1972**, 1308–1315.
- [120] J. Heine, S. Dehnen, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 11216–11222.
- [121] G. Thiele, C. Donsbach, R. Riedel, M. Marsch, K. Harms, S. Dehnen, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 5958–5967.
- [122] G. Thiele, S. Santner, C. Donsbach, M. Assmann, M. Müller, S. Dehnen, *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* **2014**, *229*, 489–495.

- [123] K. Han, Y. Xia, Y. Wei, H. Guo, *Acta Chim. Sinica* **2003**, 61.
- [124] T. Welton. Persönliche Mitteilung.
- [125] "Sicherheitsdatenblätter der Ionischen Flüssigkeiten", can be found under www.sigmaaldrich.com.
- [126] O. Kuzmina, E. Bordes, J. Schmauck, P. A. Hunt, J. P. Hallett, T. Welton, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, 18, 16161–16168.
- [127] F. S. Ghareh Bagh, F. S. Mjalli, M. A. Hashim, M. K. O. Hadj-Kali, I. M. AlNashef, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, 52, 11488–11493.
- [128] K. B. Dillon, A. Marshall, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1245–1247.
- [129] W. M. Haynes, D. R. Lide (Eds.) *CRC handbook of chemistry and physics. A ready-reference book of chemical and physical data*, Taylor & Francis distributor, Boca Raton, Fla, London, **2010**.
- [130] P. Somasundaran, A. T. Hubbard (Eds.) *Encyclopedia of surface and colloid science*, Taylor & Francis, New York, NY, **2006**.
- [131] *Berechnung unter Verwendung des Programms Chem Draw Professional 15 der Firma Perkin Elmer Informatics*.
- [132] A. Scarso, U. Scheffer, M. Gobel, Q. B. Broxterman, B. Kaptein, F. Formaggio, C. Toniolo, P. Scrimin, *PNAS* **2002**, 99, 5144–5149.
- [133] H. B. Jonassen, F. W. Frey, A. Schaafsma, *J. Phys. Chem.* **1957**, 61, 504–505.
- [134] A. A. El-Sherif, M. R. Shehata, M. M. Shoukry, N. Mahmoud, *J. Solution. Chem.* **2016**, 45, 410–430.
- [135] A. Loose, W. S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 233–240.
- [136] A. Fehlker, R. Blachnik, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 411–418.
- [137] M. Calas, M. L. Ancelin, G. Cordina, P. Portefaix, G. Piquet, V. Vidal-Sailhan, H. Vial, *J. Med. Chem.* **2000**, 43, 505–516.
- [138] H. Tadesse, A. J. Blake, N. R. Champness, J. E. Warren, P. J. Rizkallah, P. Licence, *CrystEngComm* **2012**, 14, 4886–4893.
- [139] M. Yang, K. Stappert, A.-V. Mudring, *J. Mater. Chem. C* **2014**, 2, 458–473.
- [140] A. Eichhöfer, D. Fenske, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 941–944.
- [141] B. Eisenmann, J. Hansa, *Z. Kristallogr.* **1993**, 206, 101–102.
- [142] P. van der Sluis, A. L. Spek, *Acta Crystallogr. A Found. Crystallogr.* **1990**, 46, 194–201.

- [143] J. M. Slattery, C. Daguenet, P. J. Dyson, T. J. S. Schubert, I. Krossing, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5480–5484.
- [144] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, Vieweg + Teubner, Wiesbaden, **2009**.
- [145] S. H. Petrosko, R. Johnson, H. White, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 7443–7445.
- [146] P. Kölle, R. Dronskowski, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2313–2320.
- [147] R. Schwarz, P. W. Schenk, *Ber. dtsch. Chem. Ges. A/B* **1930**, *63*, 296–300.
- [148] B. Peters, *Masterarbeit*, Philipps-Universität, Marburg, **2016**.
- [149] T. Kaib, M. Kapitein, S. Dehnen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 1683–1686.
- [150] W. Schiwy, B. Krebs, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 451–452.
- [151] H. Sakamoto, Y. Watanabe, T. Saito, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4578–4579.
- [152] K. Tsamourtzi, J.-H. Song, T. Bakas, A. J. Freeman, P. N. Trikalitis, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11920–11929.
- [153] M. Melullis, R. Clerac, S. Dehnen, *Chem. Commun.* **2005**, 6008–6010.
- [154] S. Bag, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8366–8376.
- [155] T. Kaib, P. Bron, S. Haddadpour, L. Mayrhofer, L. Pastewka, T. T. Järvi, M. Moseler, B. Roling, S. Dehnen, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2961–2969.
- [156] J. Campbell, D. P. DiCiommo, H. P. A. Mercier, A. M. Pirani, G. J. Schrobilgen, M. Willuhn, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6265–6272.
- [157] G. Brauer (Ed.) *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1975**.
- [158] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339–341.
- [159] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A Found. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112–122.
- [160] P. Debye, *Ann. Phys.* **1913**, *348*, 49–92.
- [161] I. Waller, *Z. Physik* **1923**, *17*, 398–408.
- [162] Dr. H. Putz & Dr. K. Brandenburg GbR, Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Germany, *Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization*, Crystal Impact.

10. Eidesstattliche Versicherung

Ich erkläre, dass meine Promotion noch an keiner anderen Hochschule als der PHILIPPS-UNIVERSITÄT MARBURG, Fachbereich Chemie, versucht wurde.

Ich versichere, dass ich meine vorgelegte Dissertation „Reaktionsverhalten von Chalkogenidometallaten in Ionischen Flüssigkeiten“ selbst und ohne fremde Hilfe verfasst, nicht andere als die in ihr angegebenen Quellen oder Hilfsmittel benutzt, alle vollständig oder sinngemäß übernommenen Zitate als solche gekennzeichnet sowie die Dissertation in der vorliegenden oder einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen in- oder ausländischen Hochschule anlässlich eines Promotionsgesuchs oder zu anderen Prüfungszwecken eingereicht habe.

Marburg, 13.04.2017

Silke Santner